

أسس الكيمياء الصناعية

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

أسس الكيمياء الصناعية

أ.د. محمد مجدى واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية
كلية العلوم - جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

2005

أسس الكيمياء الصناعية

د. محمد مجدى واصل

رقم الإيداع

19928

الترقيم الدولي I.S.B.N.

977-358-081-4

حقوق النشر

الطبعة الأولى 2005 م

جميع الحقوق محفوظة للناشر

دار الفجر للنشر و التوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة

ت : 6246252 (00202) ف : 6246265 (00202)

لا يجوز نشر أي جزء من الكتاب أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع أو نقله على أي نحو أو بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناشر على هذا كتابة و مقدما .

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

" رَبَّنَا لَا تَوَاخِذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَغْطَاَنَا "

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

الإهداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي.....

إلى أحفادي: نور الدين ومحمد

إلى كل الدراسين

إلى كل الباحثين

في مصر والعالم العربي

المؤلف

علمت بأن رزقى لن يأخذه غيرى ،

فأطمان قلبى له..

وعلمت بأن عملى لا يقوم به غيرى ،

فأشتغلت به ...

وعلمت أن الله مطلع علىّ ،

فأستحييت أن أقابله على معصية..

وعلمت أن الموت ينتظرنى ،

فأعددت الزاد للقاء الله

المقدمة

لقد وجد فى كتابات جابر بن حيان أسماء كثير من المركبات التى ذكرها لأول مرة كماء الفضة (حامض النتريك) وماء الذهب والبوتاس وملح النوشادر وكبريتيد الزئبق وأوكسيد الزرنيخ والزاج النقى والغلى وملح البارود. كما عرف طريقة تفصل بها الذهب عن الفضة بواسطة الحامض ، وصنع ورقاً غير قابل للإحتراق ، وحضر طلاء يقى الثياب من البلل ويمنع صدأ الحديد ، ووصل الى طريقة صبغ القماش والجلد وتقطير الخل وحضر حامض النتريك والكبريتيك وله أبحاث فى التكلّيس وأرجاع المعدن الى أصله بواسطة الأكسجين .

وتلعب الصناعات المختلفة دوراً هاماً فى دعم الاقتصاد والتقدم الحضارى للدول . وقد ظهر ذلك حديثاً . أو يقاس تقدم الدول بمدى تطور صناعاتها المختلفة . ومن المعروف أن الصناعات والاقتصاد الوطنى القومى شيئان متلازمان ، بحيث تعتبر الصناعات عاملاً هاماً فى زيادة الدخل الوطنى. وتمثل الصناعات الكيمائية التى هى جزء من الصناعات المختلفة قطاعاً هاماً من قطاعات الصناعات الحديثة المتطورة . كما أن الصناعات الكيمائية تلعب دوراً بارزاً وحيوياً فى نمو الاقتصاد الوطنى فى كثير من البلدان الصناعية الكبيرة والنامية على السواء .

ونعلم أن المنتجات الطبيعية كالمعادن والأخشاب والألياف الصوفية والقطنية والجلود وغيرها أصبحت لا تفي بمتطلبات الزيادة الهائلة والمستمرة في السكان . لذا دعت الضرورة الى ايجاد منتجات كيميائية بديلة لسد النقص في المنتجات الطبيعية ولتحل محلها تدريجياً.

كما أن توفير المواد الغذائية في العالم أصبح مشكلة أساسية ملحة مع الزيادة الهائلة في السكان ، وقد دخلت الصناعات الكيميائية هذا المجال وذلك بإيجاد وسائل وطرق متنوعة لزيادة الانتاج الزراعى ورفع خصوبة الأرض بتحضير أنواع من الأسمدة الكيميائية والمبيدات الحشرية للقضاء على الآفات والأمراض الزراعية . وكذلك تحضير مواد غذائية بالطرق الكيميائية الخاصة مثل البروتينات والشحوم والزيوت من البترول الخام و مصادر أخرى.

ولقد وجد أن الصناعات الكيميائية تتميز عن غيرها من الصناعات الأخرى بإمكانية السيطرة على نوع الناتج فعند إجراء التفاعلات الكيميائية توجد مجموعة من العوامل التى تؤثر على سير خطوات التفاعل ويمكن عن طريقها السيطرة على نوع ونوعية الناتج .

مما سبق تتضح أهمية دراسة الكيمياء الصناعية لأنها تمثل الأساس فى صناعة الحديد والصلب والصناعات المعدنية المختلفة وكذلك صناعة وتشغيل الآلات من المنتجات الكيميائية والفلزية وغيرها مما تدخل فى حياتنا اليومية مثل صناعة الأسمدة الكيميائية والمبيدات ، كذلك مجال الكيماويات

الدوائية ، كما أصبحت صناعة البتروكيماويات والبلاستيك والغاز الطبيعى تلقى اهتماماً بالغاً فى الدول المنتجة للبتروول .

من هنا أصبحت الحاجة ملحة لأضافة كتاب "أسس الكيمياء الصناعية"

الى المكتبة العربية لى يستفيد منه الدراسين والباحثين والعاملين فى مجال الصناعات الكيميائية. ويحتوى هذا الكتاب على الأبواب التالية: الحسابات الصناعية - البتروول الخام - الوقود والأحتراق ووقود الآلات ووقود الجازولين - وقود الديزل والطائرات والصواريخ - التثحيم ومواد التثحيم - صناعة الصابون - صناعة الحديد والصلب - الصبغات وصباغة الألياف - صناعة الأسمنت - صناعة الورق - معالجة مياه الشرب والمصانع بالاضافة الى قائمة بالمصطلحات العلمية والمراجع العلمية .

وأسأل الله العلى القدير أن أكون قد وفقت الى تقديم مرجع باللغة

العربية وهو "أسس الكيمياء الصناعية" وأن يحقق الفائدة المرجوة

والله ولى التوفيق

المؤلف

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل

الباب الأول

الحسابات الصناعية

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب الأول

الحسابات الصناعية

Industrial Calculations

أ- المقدمة

إن موضوع الحسابات فى التفاعلات الكيميائية فى حقل الكيمياء الصناعية هو دراسة موازنات المادة وموازنات الطاقة والقوانين الكيميائية للأوزان المتكافئة كما تطبق فى العمليات الصناعية .

وتعتمد موازنة المادة على قانون بقاء المادة الذى ينص على أن مجموع كتلة المواد الداخلة عملية ما فى فترة محددة من الزمن يجب ان يساوى كتلة جميع المواد الخارجة زائدا أى تراكم (Accumulation) قد يحدث فى العملية . فإذا زود فرن فارغ بمائة كجم من الفحم والهواء ، فمجموع المنتجات الغازية زائدا الرماد والمواد المتخلفة الباقية فى الفرن يجب أن يساوى مائة كجم.

وقانون بقاء الطاقة هو الأساس لموازنة الطاقة ، والذى بمقتضاه يمكن تحويل الطاقة من شكل الى آخر ولكن لا يمكن اتلافها مطلقاً . فإذا وضعت كتلة من الفحم فى فرن وكان يحتوى على كمية من الطاقة مقاسة بدرجة

حرارته ومحتوى حرارة الاحتراق الذاتية ، وإذا لم يكن هناك فقدان حرارى للمحيط ، فيجب أن تظهر نفس الكمية من الطاقة فى منتجات الاحتراق من الغازات والمواد الصلبة . فقسم من هذه الطاقة يمكن ان يظهر كحرارة محسوسة (Heat Sensible) ناتجة من درجة حرارة منتجات الاحتراق وقسم منها كطاقة ذاتية ناتجة من عدم اكتمال الاحتراق .

والقوانين الكيميائية للأوزان المتكافئة تعبر عن النسب الوزنية لاتحاد المواد التى تعاني تغيرات كيميائية . فعندما يحترق الكربون الذى فى الفحم الى ثانى أوكسيد الكربون ، يمكن التعبير عن التفاعل الكيميائى كما يلى:



وبمقتضى هذه المعادلة ، كتلة ذرية من الكربون يمكنها الاتحاد مع كتلة جزيئية من الاوكسجين لتكوين كتلة جزيئية من ثانى أوكسيد الكربون . ويمكن التعبير عنها بوحدات فعلية للكتلة باستعمال الكتل الذرية والجزيئية للمواد المشمولة . فيمكن القول ان 12 جم من الكربون تتحد مع 32 جم من الاوكسجين لتكوين 44 جم من ثانى أوكسيد الكربون.

النظام الدولى للوحدات:

توصف جميع الأنظمة الفيزيائية عادة سواء كانت فى حركة أو سكون بواسطة مقاييس معينة . والكميات الأولية كالطول والوقت تعرف وتستعمل كأساس للقياسات . والكميات الثانوية كالكتافة واللزوجة تعرف بواسطة الكميات الأولية . وتسمى الكميات الأولية الأبعاد . ووحدات القياس للتعبير عن الأبعاد تختلف باختلاف الأنظمة المتبعة للوحدات .

والنظام الدولي للوحدات (System international) والذي يسمى اختصاراً SI هو النظام الدولي المتفق عليه في الوقت الحاضر . وقد أخذ هذا النظام يحل محل نظام الوحدات الهندسي الانجليزي ونظام سم- جم - ثانية كما بالجدولي التالي :

الوحدات الأساسية للابعاد بمقتضى هذا النظام هي :

الكتلة	كيلو جرام	كجم
الطول	متر	م
الزمن	ثانية	ثانية
درجة الحرارة	كلفن	ك
كمية المادة	مول	مول
شدة التيار	أمبير	أمبير
شدة الاضاءة	شمعة	شمعة

وتكون هذه الوحدات الأساس للنظام الدولي للوحدات .

وتوجد عدة كميات ثانوية اشتقت وحداتها من الوحدات الأساسية المذكورة اعلاه واعطيت اسماء خاصة للسهولة ، الا ان هذه الاسماء ليست اساسية لنظام الوحدات . ومن هذه الكميات الثانوية والتي لها اهمية في الحقل الهندسى القوة والضغط والطاقة والقدرة .

القوة تساوى الكتلة × معدل تغير السعة ويعبر عنها (كجم (م)/(ثانية) بالوحدات الأساسية . وقد اعطى اسم نيوتن لهذه المركب من الوحدات .

$$\text{نيوتن} = (\text{كجم} \cdot \text{م}) / (\text{ثانية})^2$$

ويعرف الضغط بالقوة المسلطة على وحدة المساحة ، ويمكن التعبير عنه كجم/(م) (ثانية)² أو نيوتن/م² ، ويطلق اسم باسكال على هذا التركيب من الوحدات .

$$\text{باسكال} = \text{كجم} / (\text{م} \cdot (\text{ثانية})^2) = \text{نيوتن} / \text{م}^2$$

غير ان وحدة الضغط الشائع استعمالها هي البار وهى ليست فى الحقيقة من عائلة النظام الدولي للوحدات ولكنها شاملة الاستعمال فى الممارسات الصناعية .

$$\text{بار واحد} = 100.000 \text{ باسكال}$$

وقيمة البار قريبة جدا من الضغط الجوى القياسى حيث :

بار واحد = 0.986923 ضغط جوى قياسي
أو ضغط جوى قياسي 1.01325 بار

الشغل يساوى القوة \times المسافة أو الضغط \times تغير الحجم ووحدة الشغل
أو الطاقة نيوتن - متر وتسمى جول وهى الوحدة الوحيدة المعترف بها دوليا
لأى نوع من الطاقة.

جول = نيوتن - متر

والقدرة هى معدل الشغل لوحدة زمن ووحدتها جول / ثانية وتسمى
وات (Watt) .

وات = جول/ثانية

ومن الخصائص الجيدة للنظام الدولى للوحدات استعمال المضاعفات
والاجزاء العشرية للوحدات باستعمال كلمات معينة سابقة (Prefixes)
للوحدات مثل كيلو بار ويساوى 1000 بار وميكرومتر ويساوى 10^{-6} متر.
والجدول التالى يبين الكلمات السابقة للوحدات فى النظام الدولى لتحويلها
الى مضاعفات أو أجزاء عشرية لها.

الوحدات الأساسية للوحدات فى النظام الدولى					
المعامل		الكلمة السابقة		المعامل	
Deka	ديكا	10^1	Atto	أتو	10^{-18}
Hecto	هيكٲو	10^2	Femto	فيمٲو	10^{-15}
Kilo	كيلو	10^3	Pico	بيكو	10^{-12}

Mega	ميكا	10^6	Nano	نانو	10^{-9}
Giga	جيكا	10^9	Micro	مايكرو	10^{-6}
Tera	ثيرا	10^{12}	Milli	ملى	10^{-3}
			Centi	سنتى	10^{-2}
			Deci	دسى	10^{-1}

عندما يرفع مضاعف الوحدة أو جزء الوحدة العشرى فالقوة تشمل كل المضاعف أو الجزء وليس الوحدة فقط . 1 دسم³ حجم مكعب ضلعه 1 دسم أو 0.1 م ويساوى الحجم 0.001م³ (وليس 0.1م³).

النظام الهندسى الإنجليزى والنظام المترى للوحدات

ان النظام الدولى للوحدات اخذ يحل تدريجيا الآن محل النظام الهندسى الانجليزى والنظام المترى أى نظام سم-جم - ثانية للوحدات ، إلا أنهما لا يزالان سائدين فى الكتب والمصادر الهندسية فى الوقت الحاضر . ولذلك يصبح من الضرورى لدراسة الكيمياء الصناعية والهندسة الكيميائية معرفة تحويل الوحدات من نظام الى آخر والجدول التالى يبين أهم الوحدات للأنظمة الثلاثة.

أهم الوحدات للأنظمة الثلاثة للوحدات						
النظام الدولى	الطول	الزمن	الكتلة	القوة	الطاقة	درجة الحرارة
النظام الدولى	متر	ثانية	كيلو جرام	نيوتن	جول	كلفن
النظام الهندسى	قدم	ثانية	كتلة باوند	قوة	وحدة حرارية	فهرنهايت أو

الانجليزى				باوند	بريطانية أو (قوة حصانية) (ساعة)	رانكين
نظام سم-جم-ثانية	سنمتر	ثانية	جرام	داين	أرك أو جول أو سرعة حرارية	مئوية أو كلفن

ويبين الجدول التالى العلاقة بين قيم وحدات النظام الدولى وقيم
وحدات النظامين الهندسى الانجليزى والمترى (سم - جم - ثانية)

العلاقة بين قيم النظام الدولي وقيم وحدات النظام الهندسى
الانجليزى ونظام سم - جم - ثانية (المترى)

الكمية	التحويل
الطول	1 م = 100 سم = 3.2808 قدم = 39.37 أنج
الكتلة	1 كجم = 1000 جم = 2.2046 كتلة باوند
القوة	1 نيوتن = 1 (كجم)(م)/(ثانية) ² = 10 ⁵ داين = 0.2248 قوة باوند
الضغط	1 باسكال = 1 نيوتن / م ² = 10 داين / سم ² = 1.4054 × 10 ⁻⁴ قوة باوند / أنج ² = 1 × 10 ⁵ بار
الحجم	1 م ³ = 10 ⁶ سم ³ = 1000 لتر (د سم ³) = 35.3147 قدم ³ = 264.172 كالون أمريكى
الكثافة	1 كجم / م ³ = 1 جم / دسم ³ = 0.001 جم / سم ³ = 0.06243 كتلة باوند / قدم ³ = 0.00835 كتلة باوند / كالون أمريكى

الطاقة	1 جول	$1 = (\text{كجم}) (\text{م}^2)/(\text{ثانية})^2$ $1 = \text{نيوتن-م}$ $1 = \text{وات ثانية}$ $10^7 = \text{داين سم}$ $10^7 = \text{ارك}$ $10 = (\text{سم}^3) (\text{بار})$ $0.2390 = \text{سعة}$ $9.8692 = (\text{سم}^3) (\text{ضغط جوى})$ $0.7376 = \text{قدم} - \text{قوة باوند}$ $9.4783 \times 10^{-4} = \text{وحدة حرارية بريطانية}$
القدرة	1 وات	$1 = (\text{كجم}) (\text{م}^2)/(\text{ثانية})^3$ $1 = \text{جول/ثانية}$ $1 = (\text{فولت}) (\text{أمبير})$ $0.2390 = \text{سعة} / \text{ثانية}$ $0.7376 = \text{قدم} - \text{قوة باوند/ثانية}$ $1.341 \times 10^{-3} = \text{قوة حصانية}$ $5.687 \times 10^{-2} = \text{وحدة حرارية بريطانية}$ /دقيقة

وحدة المول (Mole) أو وحدة الجزيء الجرامى Gram Molecule:

وحدة المول فى النظام الدولى للوحدات هى كمية المادة التى تحتوى على عدد من الجسيمات الأولية ، مساوى لعدد ذرات الكربون الموجودة فى

0.012 كجم من نظير الكربون 12. ويحتوى المول الواحد على 6.02252 $\times 10^{23}$ من الجسيمات الأولية . والجسيمات فى حالة معظم الغازات فى درجات الحرارة العادية تعنى الجزيئات (Molecules) ، أما فى حالة وجود الأيونات والذرات وغيرها مع الجزيئات فكلها تعتبر جسيمات أولية.

وكتلة المول تسمى الكتلة المولية أو كتلة جزئ جرامى . فكتلة مول من الأوكسجين تساوى 0.032 كجم ، بينما 32 كجم من الأوكسجين تكون كيلو مول واحد من الأوكسجين . أى أن :

$$\frac{\text{الكتلة بالجرامات}}{\text{الكتلة المولية}} = \text{عدد المولات}$$

$$\frac{\text{الكتلة بالكيلوجرامات}}{\text{الكتلة المولية}} = \text{عدد الكيلومولات}$$

تتكون كتل المول النسبية لمختلف العناصر والمركبات من مجموع الأوزان الذرية لمكونات المول على أساس مقياس اختياري معين لكتل العناصر النسبية. ويستعمل نظير الكربون 12 كعنصر قياسي مرجعى الآن لقياس كتل العناصر الأخرى ، ووزنه الذرى يساوى 12 تماما فى سلم الأوزان الذرية . ويجب التنويه هنا الى عدم الاستمرار فى استعمال الاصطلاحين الوزن الذرى والوزن الجزيئى ، والاستعاضة عنهما بالاصطلاحين: الكتلة الذرية والكتلة المولية أو كتلة الجزئ ، اللذين هما أكثر دقة لعدم اعتمادهما على الجاذبية الأرضية التى تختلف من محل الى آخر . غير ان الوزن كان الاسلوب الاساسى لمقارنة الكتل الذرية . والأوزان الذرية

النسبية الناتجة عن ذلك هي في الحقيقة مماثلة للكتل الذرية النسبية طالما استخدمت نفس قيمة الجاذبية في الحسابات .

ب- موازنة المادة

موازنة المادة (Material Balance)

إن أساس موازنة المادة هو قانون بناء المادة كما ذكر سابقاً . ويمكن تصور تطبيق هذا القانون بتخيل صندوق فارغ يصب فيه ثلاث مجارى من المواد ويخرج منه مجرى واحد . فمجموع وزن المجارى الثلاثة الداخلة خلال فترة محددة من الزمن يجب أن يساوى مجموع وزن المجرى الخارج زائدا الوزن الاضافى المكتسب للصندوق الناشئ عن تراكم المواد فيه خلال الفترة المذكورة .

ويمكن تطبيق قانون بقاء المادة على العناصر الكيميائية أيضا ، حيث يمكن الافتراض بأنه من المستحيل عمليا تحويل عنصر الى عنصر آخر . فإذا دخلت مثلا عشرة كيلو جرامات من الكربون المفاعل ، فيجب ان تخرج عشرة كيلو جرامات من الكربون من المفاعل أو تتراكم فيه . ولا يغير شيئا شكل الاتحاد الكيميائى الذى يطرأ على الكربون عند ظروف دخوله أو خروجه المفاعل . وطالما تطبق الموازنة على عنصر الكربون او الهيدروجين أو الأوكسجين ، فالموازنة الكلية يجب ان تطبق ايضا .

المادة الرابطة

تسهل الاعمال الرياضية غالبا فى حسابات اتحاد المواد ، اذا وجدت المادة التى تدخل العملية فى مجرى واحد فقط وتخرج منها غير متغيرة فى مجرى واحد آخر . وتسمى مادة كهذه المادة الرابطة . ومثل جيد لذلك يحدث

فى مركز (Concentrator) مستمر لمحلول ملهى . فىسبل المحلول الملهى
المخفف الى المركز الذى ىتبخر فىه الماء ثم ىندفع خارجا المحلول الملهى
المخفف الى المركز الذى ىتبخر فىه الماء ثم ىندفع خارجا المحلول الملهى
المركز ، وىمكن الافتراض فى هذه العملية ، بعدم حصول أى تراكم فى
المركز ، حىث ىأتى كل الملح فى مجرى واحد الى الجهاز وىخرج بنفس
الكمىة بمجرى آخر . وىمكن ان يؤخذ الملح عندئذ كمادة رابطة فى هذه
العملىة . ولاىضاح التطبيق المباشر للمادة الرابطة لحسابات موازنة المادة ،
لنأخذ الحالة التى ىراد فىها حساب كمىة المادة المتبخر من 100 كجم من
محلول 10% وزناً NaCl فى الماء لتركيزه الى محلول 20% وزناً NaCl .
فإذا أخذنا كأساس للحل 100 كجم من المحلول الأصلى فىوجد 10 كجم من
الملح و 90 كجم من الماء فىه قبل التركيز ، وىجب ان ىكون هناك فى
المحلول المركز الباقى 10 كجم من الملح أىضا بعد التركيز ، وىذلك لعدم
فقدان أى كمىة من الملح مع الماء المتبخر أثناء التركيز . ولذا ىمكن اعتبار
الملح مادة رابطة حىث ىدخل جمىعه فى مجرى واحد وىخرج دون تىغير فى
مجرى واحد آخر أىضا .

فإذا فرضنا X ىمثل كجم من الماء الباقى فى المحلول المركز ،

$$(100) \frac{10}{X+10} \text{ يجب ان ىساوى تركيز الملح فى المحلول المركز .}$$

$$20 = (100) \frac{10}{X+10}$$

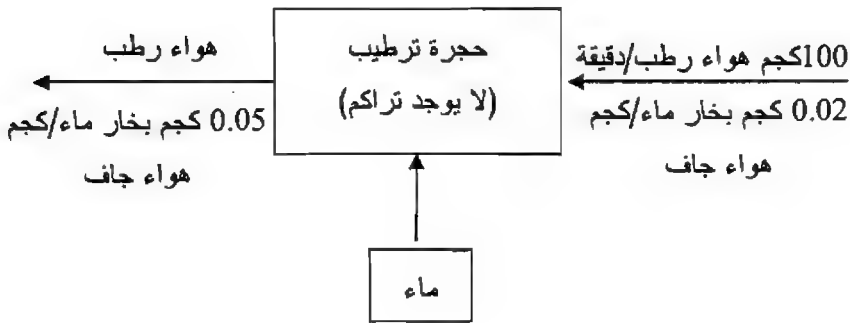
وبحل المعادلة لایجاد قىمة X ، $40 = X$

فقبل التركيز ، ىوجد 90 كجم من الماء فى المحلول لكل 100 كجم
من المحلول الأصلى أو لكل 10 كجم من الملح . وبعد التركيز ىوجد 40 كجم
من الماء فى المحلول النهائى لكل 10 كجم من الملح . فكمىة الماء المتبخر

لكل 100 كجم من المحلول الأصلي يجب لذلك ان تساوى $90 - 40 = 50$ كجم .

مثال : تطبيق موازنة المادة المتضمن مادة رابطة فى مسائل ترطيب الهواء
(Humidification) .

فى عملية مستمرة ، 100 كجم من الهواء الرطب فى الدقيقة يحتوى على 0.02 كجم من بخار الماء لكل كجم من الهواء الجاف ، يدخل حجرة ترطيب حيث يضاف فيها بخار الماء الى الهواء ، ويحتوى الهواء الخارج من الحجرة على 0.05 كجم بخار ماء لكل كجم من الهواء الجاف . المطلوب حساب كمية الماء المضاف الى الهواء الرطب الداخل فى الدقيقة. وفيما يلى شكل يوضح موازنة المادة فى عملية ترطيب الهواء .



الحل :

ليكن أساس الحل دقيقة واحدة ، ومعادلة الى 100 كجم من الهواء الرطب الداخل الى الحجرة . كل الهواء الجاف الداخل للحجرة فى مجرى واحد يجب ان يخرج فى مجرى الهواء الخارج ، ولذا يمكن اعتبار الهواء مادة رابطة .

أفرض أن X يساوى وزن بخار الماء الداخل للحجرة فى الدقيقة ، فوزن الهواء الجاف الداخل للحجرة يجب ان يساوى $100 - X$ كجم . وحيث

ان كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف فى المجرى الداخلى يساوى 0.02 ،
لذا

$$\frac{X}{X-100} = 0.02$$

$$X = 1.96 \text{ كجم / دقيقة}$$

كجم هواء جاف داخل الى الحجرة = كجم هواء جاف خارج من
الحجرة .

$$= 100 - 1.96 = 98.04 \text{ كجم / دقيقة}$$

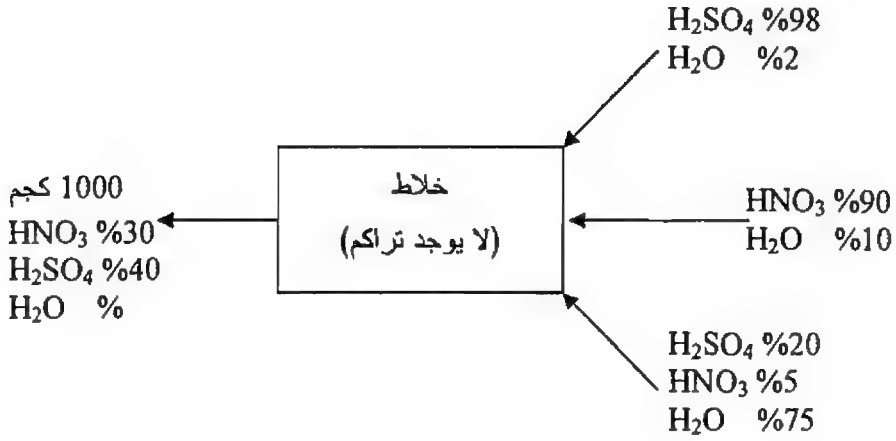
وحيث يوجد 0.05 كجم بخار الماء لكل كجم هواء جاف خارج من
الحجرة ، فكجم بخار ماء خارج من الحجرة فى الدقيقة يساوى
 $4.90 = (98.04)(0.05)$

وبما أن الحسابات المتقدمة أنجزت على أساس دقيقة واحدة ، لذلك
فكجم الماء المضاف الى الهواء الأسمى فى الدقيقة يساوى كجم بخار الماء
الخارج مع الهواء النهائى فى الدقيقة ناقصا كجم بخار الماء الداخلى مع الهواء
الأسمى فى الدقيقة ، أو $4.90 - 1.69 = 2.94$ كجم من الماء أضيف الى
الهواء فى الدقيقة .

مثال 2 : تطبيق موازنات المادة على مجارى متعددة

يراد تحضير خليط يحتوى على 30% وزنا حامض النتريك و 40%
وزنا حامض الكبريتيك و 30% وزنا ماء بصورة مستمرة وذلك بخلط
حامض الكبريتيك المركز (98% وزنا H_2SO_4 و 10% وزناً H_2O) ،
وحامض النفاية (20% H_2SO_4 و 75% H_2O و 5% HNO_3) . المطلوب
حساب الكيلو جرامات الضرورية من حامض الكبريتيك المركز وحامض

النترك المركز وحامض النفاية لكل 1000 كجم من الخليط النهائي. وفيما يلي شكل يوضح تطبيق موازنة المادة لمجاري متعددة



الحل :

أساس الحل 1000 كجم من الخليط النهائي

أفرض أن X = كجم حامض الكبريتيك المركز الضروري

و Y = كجم حامض النترك المركز الضروري .

Z = كجم حامض النفاية الضروري .

موازنة المواد الكلية :

الوزن الداخل = الوزن الخارج

$Z + Y + X$ = الوزن الداخل

(i) 1000 = الوزن الخارج

موازنة HNO_3 :

وزن HNO_3 الداخل = $Z \cdot 0.05 + Y \cdot 0.90$

وزن HNO_3 الخارج = $(1000)(0.30)$

$$300 = Z 0.05 + Y 90 \quad (\text{ب})$$

موازنة H_2SO_4 :

وزن H_2SO_4 الداخل = $Z 0.20 + X 0.98$

وزن H_2SO_4 الخارج = $(1000)(0.40)$

$$400 = Z 0.20 + X 0.98 \quad (\text{جـ})$$

تمثل المعادلات (أ) و (ب) و (جـ) ثلاثة معادلات مستقلة متضمنة

ثلاثة مجاهيل ، يمكن حلها آنيا لتنتج :

X = 338 كجم حامض الكبريتيك المركز الضروري

Y = 313 كجم حامض النتريك المركز الضروري

Z = 349 كجم حامض النفاية الضروري

1000 كجم مجموع الوزن

ويمكن التأكد من هذه النتائج بتطبيق موازنة الماء للعملية

$$\text{وزن الماء الداخل} = (338) (0.02) + (313) (0.10) + (349) (0.75)$$

$$= 300$$

$$\text{وزن الماء الخارج} = (1000) (0.30) = 300$$

وحيث ان وزن الماء الداخل للجهاز يساوى وزن الماء الخارج من الجهاز
فموازنة الماء متوفرة والنتائج لذلك صحيحة .

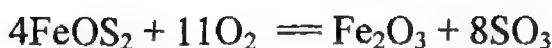
التفاعلات الكيميائية ووحدات المول

عندما تتضمن العملية تفاعلات كيميائية فالأفضل معاملة موازنات
المادة على اساس حفظ العناصر باستعمال وحدات المول . فإذا احترق 24
كجم من الفحم مثلا الى ثانى أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون ، وكانت
كمية ثانى أكسيد الكربون المتكون 66 كجم كما يشير التحليل ، فيمكن
حساب كمية أول أكسيد الكربون المتكون بموازنة الكربون .

الكتلة المولية لثاني أكسيد الكربون هي 44 ، لذلك يوجد $\frac{44}{66} = 1.5$ كيلو مول من ثاني أكسيد الكربون متكون ، وذلك باستعمال وحدات المول . وحيث أن كيلو مول واحد من CO_2 يحتوى على 12 كجم كربون و 32 كجم أوكسجين ، فيحتوى 1.5 كيلو مول من CO_2 على $(1.5) (12) = 18$ كجم كربون. 24 كجم من الكربون يدخل التفاعل و 18 كجم من هذا الكربون يتحول الى CO_2 . فبقية الكربون ، أو $24 - 18 = 6$ كجم يجب أن يكون متحولاً الى CO. وبما أن كيلو مول واحد من CO يحتوى 12 كجم كربون و 16 كجم أوكسجين ، وحيث أن 6 كجم من الكربون فى CO ، فيجب ان يكون 0.5 كيلو مول من CO قد تكون . كيلو مول واحد من CO يزن 28 كجم ، فمجموع وزن CO المتكون $(0.5) (28) = 14$ كجم .

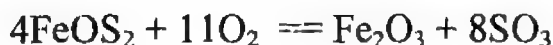
ج- القوانين الكيميائية والأوزان المكافئة

يمكن إيجاد العلاقة بين أوزان المواد المتفاعلة (Reactants) والمواد الناتجة (Products) في تفاعل كيميائي من دراسة معادلة التفاعل والكتل المولية للمواد . فتكتب المعادلة بحيث تكون المواد المتفاعلة في الجهة اليسرى والمواد الناتجة في الجهة اليمنى . والكتل المولية لأي عنصر أو مركب يمكن الحصول عليها من جدول الأوزان الذرية . ولتوضيح ذلك ، يمكن أن يؤخذ انتاج ثانى أكسيد الكبريت بأكسدة بيرات الحديد (Pyrites) كمثال . فالمواد المتفاعلة هي الأوكسجين والبيرات ، المواد الناتجة هي ثانى أكسيد الكبريت وأوكسيد الحديد . ويمكن كتابة المعادلة كما يلي:



الصيغة الكيميائية للبيرات يمكن أن تؤخذ FeS_2 ، والكتلة المولية لهذا المركب تساوى الوزن الذرى للحديد زائدا ضعف الوزن الذرى للكبريت أو تساوى $55.85 + (2)(32.06) = 119.97$ ويمكن الحصول على الكتل المولية للمواد الأخرى المشمولة في التفاعل بطريقة مماثلة .

وحسب معادلة التفاعل 4 مولات من FeS_2 تتفاعل مع 11 مول O_2 لتنتج مولين Fe_2O_3 و 8 مولات SO_2 . ويمكن كتابة ذلك بشكل يدل على الأوزان المشمولة بالاتحاد :



$$(4)(119.97) \quad (11)(32.0) \quad 2(159.70) \quad 8(64.06)$$

$$479.88 \quad 352.00 \quad 319.40 \quad 512.48$$

أى أن 479.88 أجزاء وزنية FeS_2 تتفاعل مع 352.00 أجزاء وزنية
أوكسجين لانتاج 319.40 أجزاء وزنية Fe_2O_3 و 512.48 أجزاء وزنية
 SO_2 .

هذه النسب الوزنية يجب ان تسرى على هذا التفاعل بغض النظر عن
كمية كل المواد الموجودة . فإذا كان وزن احد المركبات معروفا ، فمن
الميسور حساب الكميات النظرية للمركبات الثلاثة الأخرى . فكمية
الأوكسجين الضرورية للتفاعل مع 100 كجم من كبريتيد الحديد تساوى وزن
الأوكسجين اللازم لكيلو جرام من كبريتيد الحديد مضروبا بمائة . أو :

$$\frac{352.00}{479.88} (100) = 73.5 \text{ كجم من الاوكسجين اللازم للتفاعل مع } 100 \text{ كجم من}$$

كبريتيد الحديد . وبطريقة مماثلة ، وزن أوكسيد الحديد الناتج من 100
كجم FeS_2 يكون :

$$\frac{319.40}{479.88} (100) = 66.6 \text{ كجم}$$

$$\text{ووزن ثانى اوكسيد الكبريت الناتج} = \frac{512.48}{479.88} (100) = 106.9 \text{ كجم}$$

ويمكن التأكد من هذه النتائج بتحديد امكانية اجراء الموازنة الكلية .

$$\text{مجموع أوزان المواد المتفاعلة} = 100 + 73.5 = 173.5 \text{ كجم}$$

$$\text{مجموع اوزان المواد الناتجة} = 66.6 + 106.9 = 173.5 \text{ كجم}$$

وحيث ان وزن المواد الناتجة يساوى وزن المواد المتفاعلة فشرط الموازنة
الكلية متوفر والنتائج لذلك صحيحة .

قوانين الغازات

عند تطبيق مبادئ حسابات نسب اتحاد المواد للغازات ، فالعلاقة بين كتلة المادة ودرجة الحرارة والضغط والحجم مهمة جداً . وهناك طرق عديدة متوفرة تبين تأثير تبدل واحد أو أكثر من هذه المتغيرات . والقوانين التى تطبق على ما يسمى الغازات المثالية (Ideal Gases) مهمة جداً ، ولو أنها ليست دقيقة ولكنها تعطى نتائج وافية بالغرض للحسابات الاعتيادية طالما تكون الغازات المعنية تحت ضغط لا يزيد عن ضغط جوى واحد او اثنين .

قانون الغاز المثالى :

أدت البحوث التجريبية لعدد كبير من الغازات المختلفة وفى ظروف متغيرة الى المعادلة التالية ، المشتقة عملياً ، والتى تسمى معادلة الغاز المثالى:

$$PV = nRT$$

حيث P = الضغط المطلق كجم/(م² (ثانية)² أو نيوتن/م² أو باسكال.

V = حجم مولات n من الغاز .

n = عدد المولات من الغاز .

T = درجة الحرارة المطلقة ك .

R = ثابت الغاز العام .

$$R = 8.314 \text{ (كجم) (م}^2\text{)/(ثانية)}^2\text{ (مول) (ك) .}$$

$$R = 8.314 \text{ (نيوتن) (م)/(مول) (ك) .}$$

والتعبير عنه بالوحدات الثانوية أكثر شيوعاً ، حيث يستعاض عن

نيوتن متر بجول :

$$R = 8.314 \text{ جول/ (مول) (ك)}$$

ومقياس درجة الحرارة المطلقة يعتمد على نقطة الصفر المطلقة ، تلك الدرجة التي تتوقف عندها نظرياً حركة الجزيئات . ولقد وجد ان هذه الدرجة تساوى -273°م ودرجة الحرارة المطلقة بدرجات كلفن = درجة الحرارة بالمقياس المئوي $+ 273$

مثال 3 : تطبيق قانون الغاز المثالي

احسب الحجم الذي تشغله مولان من الغاز المثالي تحت ضغط 120 كيلو باسكال Kpa وعند درجة حرارة 300 ك .
الحل :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$^3 0.04157 = \frac{(2)(8.314)(300)}{(120)(1000)} = V$$

مثال 4 : تطبيق قانون الغاز المثالي

إذا كانت درجة حرارة غاز 311 ك وضغطه 96.5 كيلو باسكال ويشغل حجماً مقداره 1.416 م³ ، فما حجمه إذا تغيرت درجة الحرارة الى 339 ك والضغط الى 172.4 كيلو باسكال ؟
الحل :

يمكن التعبير عن الظروف الأولى حسب قانون الغاز المثالي :

$$(96.5) (1.416) = (n) (R) (311) \quad (1)$$

دع V_2 يمثل الحجم في الظروف الثانية والتي يمكن التعبير عنها :

$$(172.4)(V_2) = (n)(R)(339) \quad (2)$$

وحيث لم يضاف أو يؤخذ غاز من الجهاز فعدد مولات الغاز يجب ان تكون متساوية في المعادلتين (1) و (2) . كما أن قيمة R ثابتة لكل المعادلتين وذلك لاستعمال نفس الوحدات للكميات المماثلة . وبتقسيم المعادلة (2) على المعادلة (1) يحذف n و R وينتج حجم الغاز في الظروف الثانية .

$$\frac{(172.4)(V_2)}{(96.5)(1.416)} = \frac{(n)(R)(339)}{(n)(R)(311)}$$
$$0.864 \text{ م}^3 = \frac{(1.416)(96.5)(399)}{(172.4)(311)} = V_2$$

Dalton's Law قانون دالتون

يعرف الضغط الجزئي لكل من الغازات المكونة لخليط غازي بأنه الضغط الذي يسلطه الغاز المكون لو وجد لوحده في نفس حجم وعند نفس درجة حرارة الخليط الغازي . وينص قانون دالتون على أن الضغط الكلي لخليط من الغازات المثالية يساوي حاصل جمع الضغوط الجزئية للغازات المكونة التي يتألف منها الخليط ، أي أن :

$P = p_a + p_b + p_c + \dots$

حيث : P الضغط الكلي و p_a , p_b , p_c الخ ... الضغوط الجزئية لكل من الغازات المكونة .

ونتيجة طبيعية مهمة جداً لقانون دالتون تنص على ان نسبة الجزء المولى Mole Fraction لغاز مكون في خليط من الغازات المثالية يساوى الضغط الجزئى لهذا المكون مقسوماً على الضغط الكلى .

$$X_a = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c + \dots} = \frac{p_a}{p}$$

ويمكن البرهنة على ذلك باستعمال قانون الغاز المثالى بالافتراض مع قانون دالتون ، لذا فللغاز المثالى :

$$(1) p_a V = n_a RT$$

$$(2) (p_a + p_b + \dots) V = PV = (n_a + n_b + \dots) RT$$

وبتقسيم المعادلة (1) على المعادلة (2) :

$$\frac{p_a}{P} = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c + \dots} = X_a$$

قانون امابات Amagat's Law

يعرف حجم الغاز النقى في خليط من الغازات بأنه الحجم الذى يشغله ذلك الغاز لو وجد لوحده في نفس درجة حرارة وضغط الخليط الغازى . وينص قانون امابات على ان الحجم الكلى الذى يشغله غازى يساوى حاصل جمع حجوم الغازات النقية ، أو :

$$V = V_a + V_b + V_c + \dots$$

حيث V = الحجم الكلى و V_a, V_b, V_c الخ حجوم الغازات النقية التى يتألف منها الخليط .

وتتص نتيجة طبيعية لقانون اماكات على ان نسبة الجزء المولى لغاز فى خليط من الغازات المثالية ، تساوى حجم الغاز النقى مقسوماً على الحجم الكلى للخليط ، أو

$$X_a = \frac{V_a}{V}$$

ويمكن اثبات ذلك بنفس الاسلوب الذى اتبع لاثبات قانون دالتون . بما ان النسبة المئوية للمول تساوى نسبة الجزء المولى مضروباً بمائة . والنسبة المئوية للحجم تساوى نسبة الجزء الحجمى مضروباً بمائة . ولذا يمكن القول بأن النسبة المئوية للحجم لغاز فى خليط من الغازات المثالية تساوى دائماً نسبته المئوية المولية فى الخليط . وتستعمل هذه الحقيقة بصورة واسعة فى حسابات نسب اتحاد المواد لتسهيل الحسابات المعتمدة على تحاليل النسب المئوية للحجم فى خليط غازى .

مثال 5: تعيين معدل سرعة جريان الغاز

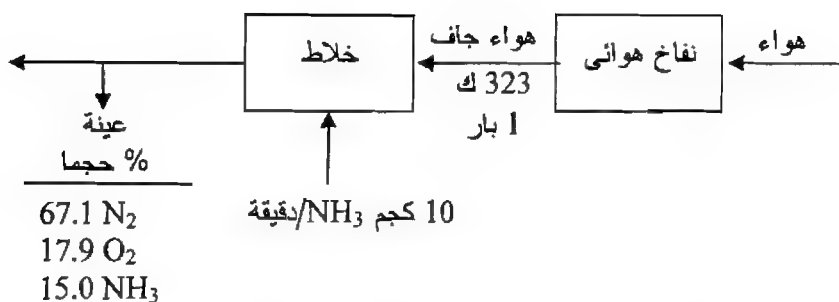
يدفع نفاخ (Blower) هواء جاف بدرجة حرارة تساوى 323 كلفن وضغط يساوى بار واحد ، ثم يضاف الى الهواء المدفوع 10 كجم من الامونيا فى الدقيقة . وعند تحليل عينة من الخليط الغازى تبين انه يتكون من:

NH_3 15.0% , O_2 17.9% , N_2 67.1%

حجماً المطلوب حساب معدل سرعة الهواء المدفوع بالنفاخ كمتر مكعب فى الثانية. يمكن اعتبار تركيب الهواء الجاف N_2 79% , O_2 21% .

الحل :

الشكل يبين رسماً تخطيطياً للعملية



الشكل: عملية لتعيين معدل سرعة جريان الهواء

أساس الحل : دقيقة واحدة .

عدد كيلو مول NH_3 فى الخليط الغازى = $\frac{10}{17} = 0.59$ كيلو مول . 0.59

كيلو مول = 15% حجما من الخليط الغازى = 15% من الخليط الغازى .

د ع س = مجموع الكيلومولات من O_2 و N_2 و NH_3 فى الخليط .

$$0.15 \text{ س} = 0.59$$

$$\text{س} = 3.93$$

عدد الكيلو مولات للأوكسجين والنيتروجين فى خليط الامونيا والهواء يساوى

عدد الكيلو مولات للأوكسجين والنيتروجين فى الهواء المدفوع بالنفاخ :

$$= 0.59 - 3.93 = 3.34 \text{ كيلو مول من الهواء يدفعه النفاخ على أساس دقيقة}$$

واحدة .

معدل سرعة الهواء باستعمال قانون الغاز المثالى

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$n = 3.34 \text{ كيلو مول} = (3.34) (1000) \text{ مول}$$

$$V = \frac{(1000)(3.314)(8.314)(323)}{100.000} = 89.693 \text{ م}^3/\text{دقيقة}$$

مثال 6: تعيين الكتلة المولية والكثافة لخليط غازي :

المطلوب حساب معدل الكتلة المولية والكثافة للهواء الجاف عند درجة حرارة 294.4 كلفن وضغط 0.973 بار ، مع فرض ان الهواء الجاف يحتوى على 21% O_2 و 79% N_2 حجما .

الحل :

أساس الحل : كيلو مول واحد من الهواء الجاف

المكون	% حجما	نسبة الجزء المولى	الكتلة المولية	كيلو جرام فى كيلو مول من الهواء الجاف
O_2	21.0	0.21	32.0	$6.72 = (32)(0.21)$
N_2	79.0	0.79	28.0	$22.12 = (28)(0.79)$
المجموع				28.84

كيلو مول واحد من الهواء يزن 28.8 كجم ، لذلك فمعدل الكتلة المولية للهواء هو 28.48 .

حجم كيلو مول واحد من الهواء عند درجة 294.4 كلفن وضغط 0.973 بار .
هو $V = \frac{nRT}{P}$

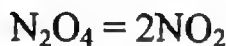
$$25.156 \text{ م}^3 = \frac{(1)(1000)(8.314)(294.4)}{(0.973)(100.000)} = V$$

$$1.1464 = \frac{28.84}{25.156} \text{ كثافة الهواء الجاف عند 294.4 كلفن و 0.973 بار هي}$$

كجم/م³

مثال 7: تعيين تحليل أو انفكاك (Dissociation) الغازات :

يتفكك N_2O_4 جزئياً فى الحالة الغازية حسب المعادلة التالية :



فإذا وجد 24.0 جم من خليط غازى محتويًا على NO_2 و N_2O_4 يشغل حجماً مقداره 15.100 سم³ عند درجة حرارة 363 كلفن وضغط 0.973 بار . المطلوب حساب النسبة المئوية لتفكك N_2O_4 الى NO_2 .

الحل :

أساس الحل : 24.0 جم N_2O_4 قبل التفكك .

الكتلة المولية لغاز $\text{N}_2\text{O}_4 = 92$

$$\text{مول من } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ موجود قبل التفكك} = \frac{24.0}{92} = 0.261$$

وحيث أن مولين من NO_2 تتكون من مول واحدة N_2O_4 تتفكك $2X =$ عدد مولات NO_2 متكونة .

$$\text{وعدد المولات النهائية فى الغاز} = \text{عدد مولات } \text{N}_2\text{O}_4 + \text{عدد مولات } \text{NO}_2 \\ = (0.261 - X) + 2X =$$

وباستعمال قانون الغاز المثالى ، العدد النهائى لمولات الغاز هى :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$0.487 \text{ مول} = \frac{(0.973)(100.000)(15.000)}{(8.314)(363)(1.000.000)}$$

$$\text{لذلك ، } 0.487 = 2X + (0.261 - X) \therefore 0.226 = X$$

$$\text{النسبة المئوية لتفكك } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ هى } \frac{0.226}{0.261} (100) = 86.7\%$$

د- موازنة الطاقة

ينص قانون حفظ الطاقة على ان الطاقة لا تفنى ولا تستحدث ، ومجموع كمية الطاقة الداخلة لجهاز معين يجب ان تساوى الطاقة الخارجة زائداً أى طاقة متراكمة فى الجهاز . ويسمى التعبير الرياضى لهذا القانون موازنة الطاقة . ويوجد نوعان أساسيان للطاقة هما الطاقة الكامنة والطاقة الحركية . الطاقة الكامنة تشير الى طاقة الجسم أو المادة الناتجة عن موضع ذلك الجسم أو المادة نسبة الى مادة أخرى . مثلاً قطعة فحم تحتوى على طاقة كامنة معينة عندما توضع عند مسافة ثابتة من سطح الأرض وذلك لقدرتها على السقوط والارتطام بسطح الأرض بقوة يعتمد على كتلتها وسرعتها . وتشير الطاقة الحركية الى الطاقة الناشئة عن الحركة . فالرصاصة بعد انطلاقها يكون لها طاقة حركية ناشئة عن حركتها .

انسياب الحرارة من جسم الى آخر يمكن اعتباره طاقة فى حال انتقال (Energy in Transition) فعندما تتساب الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد تزداد الطاقة الداخلية للجسم البارد على حساب الطاقة الداخلية للجسم الذى انتقلت منه الحرارة .

الشغل نوع آخر من الطاقة فى حالة انتقال . ويعرف الشغل بالطاقة المنتقلة بفعل قوة ميكانيكية متحركة تحت ضوابط معينة خلال مسافة ملموسة . ولا يمكن خزن الشغل كشغل ، ولكن القدرة لعمل شغل يمكن خزنها كطاقة كامنة أو طاقة حركية أو طاقة داخلية .

السعة الحرارية والحرارة النوعية :

يتطلب غالباً في أكثر الأعمال الكيميائية ذات العلاقة بالحرارة حساب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين قيمة معينة . ويمكن حساب ذلك باستعمال السعة الحرارية أو الحرارة النوعية . وتعرف السعة الحرارية بكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة درجة حرارية واحدة .

والحرارة النوعية لجسم معين هي نسبة السعة الحرارية لذلك الجسم الى السعة الحرارية لوزن مساو له من الماء في درجة حرارة 288.13 كلفن . فإذا كانت الحرارة النوعية لمادة ما تساوى 2.3 مثلاً فمعناها أنه يتطلب : 4.184×2.3 كيلو جول لرفع درجة حرارة كجم من تلك المادة درجة كلفن واحدة .

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية للمادة على اساس الوزن أو الكتلة المولية ، فالسعة الحرارية المولية للماء عند درجة حرارة 288.13 كلفن تساوى 75.3 جول / (مول) (ك) ، كما يمكن التعبير عن السعة الحرارية للماء 4.184 جول / (جم) (ك) .

متوسط السعة الحرارية للغازات :

يتطلب غالباً ، كما ذكر آنفاً ، حساب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غاز ما من درجة حرارة الى اخرى . وحيث ان السعة الحرارية للغازات تتغير مع درجة الحرارة ، لذا فمعرفة متوسط (أو معدل) السعة الحرارية لغاز ما على مدى درجات الحرارة المشمولة أمر مرغوب

فيه جداً . فإذا كان متوسط السعة الحرارية معروف فمن السهولة حساب الحرارة الكلية بضرب متوسط السعة الحرارية بتغير درجة الحرارة وبعدد المولات او الكيلومولات للغاز .

ومن الممكن حساب السعة الحرارية للغازات عند أى درجة حرارة من معادلات من النوع :

$$C_p = a + bT + cT^2$$

حيث : C_p = السعة الحرارية عند ضغط ثابت ودرجة حرارة مطلقة
T و a, b و c ثوابت تجريبية (Empirical constants) لكل غاز .

يمكن الحصول على معدل السعة الحرارية لمدى درجات حرارة معينة بإيجاد التكامل (Intergration) لمعادلة شبيهة للمعادلة . كما ان اعتبار متوسط السعة الحرارية للغازات الشائعة ، فالهواء والاكسجين والنتروجين والهيدروجين وأول أكسيد الكربون وبخار الماء وثانى أكسيد الكربون ، على أنها السعة الحرارية عند معدل الدرجة الحرارية المطلقة خلال التسخين يتضمن إدخال خطأ ضئيل فقط . وبوجه عام يمكن افتراض عدم تأثر السعة الحرارية للغازات الشائعة بالضغط اذا كانت درجات الحرارة اعلى من 273 كلفن والضغط أقل من 5 بار ، وتسهل حسابات المحتويات الحرارية للغازات باستعمال جداول أو مخططات تبين متوسط السعة الحرارية أو محتوى الحرارة المحسوسة (Sensible Heat) بالنسبة الى درجة حرارة مرجعية ملائمة . ويبين الجدول متوسط السعة الحرارية الكيلو مولية عند ضغط ثابت للغازات الشائعة بين درجة الحرارة المرجعية 273.15 ودرجة الحرارة النهائية كلفن التى يسخن اليها الغاز . وتجرى معظم حسابات نسب اتحاد المواد بظروف يكون الضغط عندها ثابت. غير انه اذا سخن الغاز عند حجم ثابت فالحرارة المطلوبة لرفع درجات حرارة معينة تكون اقل عما هو

ضرورى عند ضغط ثابت ، وذلك لعدم تطلب اى طاقة لشغل التمدد (Work of Expansion) ، لقد وجد ان السعة الحرارية المولية للغازات المثالية عند حجم ثابت تساوى السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت ناقصاً ثابت قانون الغاز المثالى R فى وحدات منسجمة :

$$C_v = C_p - R$$

ولذلك إذا كانت السعة الحرارية المولية لثنائى أوكسيد الكربون عند ضغط ثابت = 38.70 جول /مول (ك) فالسعة الحرارية عند حجم ثابت تساوى :

$$38.70 - 8.314 = 30.386 \text{ جول / (مول) (ك)}$$

ووحدة R يجب ان تكون نفس وحدات السعة الحرارية ، فوحدة R فى المثال أعلاه تساوى 8.314 جول / (مول) (ك) .

مثال 8 تطبيق استعمال متوسط السعة الحرارية :

المطلوب حساب كمية الحرارة اللازمة لتسخين 10 مولات CO₂ من 373 الى 773 ك عند ضغط ثابت مقداره بار واحد

الحل :

إن قيم السعات الحرارية المعطاة فى جدول () هى ضغط ثابت مقداره 1.013 بار ، وسوف تطبق هذه القيم نفسها عند ضغط ثابت مقداره بار واحد .

من الجدول () قيمة السعة الحرارية لثانى أكسيد الكربون بين 273 و 373 ك هي 38.166 جول/ (مول) (ك) . وبفرض المحتوى الحرارى يساوى صفر عند 273 ك ، فيكون المحتوى الحرارى ب 10 مولات لثانى أكسيد الكربون عند 373 ك :

$$(38.166) (10) (373 - 273) = 38.166 \text{ جول}$$

متوسط السعة الحرارية لثانى أكسيد الكربون بين 273 ك و 773 ك يساوى 44.685 ومجموع المحتوى الحرارى للغاز عند 773 ك :

$$(44.685) (10) (773 - 273) = 223.425 \text{ جول}$$

فمجموع الحرارة المضافة لرفع درجة حرارة الغاز من 373 الى 773 ك هي الفرق بين المحتوى الحرارى عند 373 ك والمحتوى الحرارى عند 773 ك :

$$223.425 - 38.166 = 185.259 \text{ جول} / 10 \text{ مولات } \text{CO}_2$$

حرارة التفاعل

تصاحب التفاعلات الكيميائية انبعاث أو امتصاص حرارة عند التفاعل. ويعبر دائماً عن حرارة التفاعل بوحدات المول فى موازنات الطاقة عند حسابات نسب اتحاد المواد ، وذلك حتى يمكن تطبيقها مباشرة فى معادلة التفاعل . فإذا تفاعل مثلاً مول واحد من CaO عند درجة حرارة 291 ك مع مول واحد من CO₂ عند درجة حرارة 291 ك لانتاج مول واحد من CaCO₃ عند درجة حرارة 291 ك ، فالحرارة المنبعثة تساوى 182.422 جول . ويمكن التعبير عن ذلك :



ولو انعكس هذا التفاعل لوجب تزويد وسط التفاعل بحرارة قيمتها 182.422 جول قبل ان يتحلل مول واحد من CaCO_3 عند درجة 291 ك الى مول واحد من CaO ومول واحد من CO_2 (كلاهما عند درجة حرارة 291 ك).

لذا يمكن تعريف حرارة التفاعل ، بصورة عامة ، على أنها كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة عند حدوث التفاعل (مع اعتبار المواد المتفاعلة والنااتجة فى حالتها الاعتيادية عند درجة 291 ك وضغط بار واحد).

القيم الحرارية للتفاعل مع محتوى الحرارة المحسوسة للمواد الداخلة الى الجهاز والخارجة منه ، تشكل أساس معظم موازنات الطاقة فى حسابات نسب اتحاد المواد . ولتسهيل هذه الحسابات ، تختار دائماً درجة حرارة ملائمة يفرض عندها المحتوى الحرارى مساوياً لصفر .

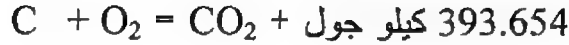
مثال 9 تطبيق موازنة الطاقة الحرارية على الاحتراق

يحترق 100 كجم من الكربون النقى الى CO_2 مع الكمية الضرورية نظرياً من الهواء الجاف (N_2 79% و O_2 21%) لتزويد الأوكسجين اللازم للاحتراق. يدخل الكربون والهواء الى الحارق (Bruner) عند درجة حرارة 291 ك ، وتخرج الغازات الناتجة عند درجة حرارة 2273 ك ، كما يعمل الحاق عند ضغط ثابت مقدراه بار واحد . المطلوب حساب كمية الحرارة المنبعثة .

الحل :

أساس الحل : 100 كجم من الكربون النقي عند درجة حرارة 291 ك والتي عندها يعتبر مستوى الطاقة يساوى صفر .

التفاعل الكامل :



الحسابات المبدئية :

$$8.34 = \frac{100}{12} = \text{كيلو مول كربون}$$

$$8.34 = \text{كيلو مول } O_2 \text{ يتطلب من الهواء}$$

$$39.7 = \frac{(100)(8.34)}{21} = \text{كيلو مول هواء يتطلب}$$

$$8.34 = \text{كيلو مول } CO_2 \text{ فى الغاز الناتج}$$

$$31.36 = (0.79) (39.7) = \text{كيلو مول } N_2 \text{ فى الغاز الناتج}$$

موازنة الطاقة الحرارية :

الطاقة الحرارية الداخلة :

الحرارة المحسوسة فى الهواء = O (الهواء يدخل عند مستوى الصفر للطاقة)

الحرارة المحسوسة فى الكربون = O (الكربون يدخل عند مستوى الصفر للطاقة)

$$\text{حرارة التفاعل} = (8.34) (393.654) = 3.283.083 \text{ كيلو جول}$$

$$\text{مجموع الطاقة الحرارية الداخلة} = 3.283.083 \text{ كيلو جول}$$

الطاقة الحرارية الخارجة = متوسط السعة الحرارية المولية لـ CO_2
 عند ضغط ثابت بين 291 و 2273 ك = 54.52 كيلو جول / (كيلو مول)
 (ك) .

متوسط السعة الحرارية المولية لـ N_2 عند ضغط ثابت بين 291 ك و
 2273 ك = 33.43 كيلو جول / (كيلو مول) (ك).

مجموع الحرارة المحسوسة الخارجة في الغازات :

$$(8.34) (54.52) (291-2273) + (31.36) (33.43) (-2273) \\ (291)$$

$$= 901.209 + 2.077.859 = 2.979.068 \text{ كيلو جول}$$

مجموع الطاقة الحرارية الخارجة = 2.979.068 + الحرارة المنبعثة
 الموازنة الكلية للطاقة الحرارية .

مجموع الطاقة الحرارية الداخلة = مجموع الطاقة الحرارية الخارجة

$$\text{الحرارة المنبعثة} = 3.283.083 - 2.979.069 = 304.014 \text{ كيلو}$$

جول

الأسئلة

- 1- إشرح النظام الدولي للوحدات ؟
- 2- أذكر الوحدات الأساسية للوحدات في النظام الدولي؟
- 3- تكلم عن ما يأتي :
 - أ- وحدة المول
 - ب- المادة الرابطة
 - ج- التفاعلات الكيميائية و وحدات المول
- 4- أذكر مع الشرح
 - أ- قانون الغاز المثالي
 - ب- قانون دالتون
 - ج- قانون أمكات
- 5- أشرح كيف يمكن تعيين ما يلي :
 - أ- معدل سريان جريان الغاز
 - ب- الكتلة المولية والكثافة لخليط غازي
 - ج- تحلل أو تفكك الغازات
- 6- أشرح المعانى التالية :
 - أ- السعة الحرارية والحرارة النوعية
 - ب- متوسط السعة الحرارية للغازات
 - ج- حرارة التفاعل
- 7- وضح كيف يمكن تطبيق استعمال متوسط السعة الحرارية ؟
- 8- وضح كيف يمكن تطبيق موازنة الطاقة الحرارية على الإحتراق ؟

الباب الثانى

البترول الخام [النفط الخام]

الباب الثانى

البترول الخام (النفط الخام)

المقدمة :

البترول الخام عبارة عن مزيج من مجموعة كبيرة من المركبات الهيدروكربونية ويتواجد فى الطبيعة متجمعاً فى باطن الأرض وعلى أعماق مختلفة. وقد تكون منذ أمد بعيد نتيجة تحلل المخلفات الحيوانية والنباتية بفعل الضغط والحرارة . والهيدروكربونات مركبات كيميائية تحتوى على عنصرى الهيدروجين والكربون فقط ، وقد تكون سوائل أو غازات أو جوامد فى درجة الحرارة والضغط العاديتين وفقاً لما يكون تركيب جزئياتها من تعقيد . وكذلك التجمعات الطبيعية قد تكون فى حالة غازية أو سائلة أو جامدة حسب التناسب بين مختلف المواد الهيدروكربونية الموجودة فى هذا المزيج أو ذاك . وتطلق كلمة البترول عند استعمالها فى أوسع معانيها على جميع الهيدروكربونات التى تتكون فى باطن الأرض بصورة طبيعية ولكن الكلمة بمعناها التجارى الضيق تقتصر عادة على التجمعات السائلة ، أى النفط الخام ، بينما يطلق على التجمعات الغازية اسم "الغاز الطبيعى" وعلى التجمعات الجامدة اسم "الاسفلت" أو "الشمع" حسب طبيعة تركيبها .

وتحتوى معظم انواع البترول الخام السائل على هيدروكربونات غازية أو صلبة ذائبة فى السائل . وتتحرر الغازات من المحلول السائل عند تقليل الضغط فى عمليات استخراج البترول الخام أو خلال المراحل الأولى من

التكرير ، حيث تمثل جزءاً من مجموع انتاج الغاز الطبيعي . وأما الجوامد فإن بعضها يستخلص خلال عمليات التكرير بشكل اسفلت أو شمع ، ويبقى البعض الآخر محلولاً في منتجات البترول السائلة .

أنواع البترول الخام

تختلف أنواع البترول الخام من حيث خواصها الطبيعية كالمظهر (Appearance) والتماسك (Consistency) باختلاف مصدرها . فتتفاوت من سوائل رجاجة (Mobile) ذات لون بني . يميل الى الصفرة الى سوائل سوداء مرتفعة اللزوجة وشبه صلبة . ويرجع هذا الاختلاف الى نسب مكونات البترول من الهيدروكربونات المختلفة خاصة نسبة البارافينات والنفتينات ، وسواء كان البترول محتوياً على بارافينات بنسبة عالية أو نفثينات بنسبة عالية ، فقد تكون نسبة الهيدروكربونات الخفيفة مرتفعة ويكون النفط عندئذ رجراجاً أو محتوياً على مقدار كبير من الغازات الذائبة فيه . كما قد تكون المركبات الهيدروكربونية التي يتألف منها هي مركبات ثقيلة ويكون البترول عندئذ مرتفع اللزوجة وخالى من الغازات الذائبة أو محتوياً على كمية ضئيلة منها .

وتتحكم طبيعة البترول الخام الى حد ما في نوع المنتجات المستخلصة منه وملائمتها للاستعمال في مجالات معينة . فالبتترول الخام النفثيني هو أنسب من غيره لانتاج الاسفلت ، والبتترول الخام البارافيني أنسب لانتاج الشمع . كذلك البترول الخام النفثيني ، خصوصاً اذا كان عطرياً ، يؤدي الى انتاج زيوت تزييت (Lubricating oils) تكون لزوجتها شديدة التأثير بالحرارة . غير ان طرق التكرير الحديثة تحقق قدراً كبيراً من المرونة في استخدام مختلف انواع النفط الخام لصنع أى نوع مرغوب فيه من المنتجات .

تصنف أنواع البترول الخام عادة الى ثلاثة أصناف حسب مكوناته من الهيدروكربونات التي تحتوى عليها .

1- بترول برافينى الأصل : يتألف هذا النوع بصورة رئيسية من هيدروكربونات برافينية . ويحتوى على شمع البارافين وهو خالى أو يكاد يكون خالياً من المواد الاسفلتية . ويعطى هذا النوع من البترول عادة انتاجاً حسناً من شمع البارافين وزيت التزيت الممتازة .

2- بترول نفثينى الأصل : يتألف هذا النوع بصورة رئيسية من النفثينات. ويحتوى على كمية قليلة من شمع البارافين او يكون خالياً منه ، الا انه يحتوى على نسبة عالية من المواد الاسفلتية . ويعطى زيوت تزييت ذات لزوجة أكثر تأثراً بالحرارة من زيوت التزييت المنتجة من البترول البرافينى ، ولكن يمكن تحسين زيوت التزييت هذه وجعلها مماثلة لتلك النتيجة من أنواع النفط البرافينية بعمليات تكرير خاصة . ويسمى هذا النوع من البترول الخام ايضاً البترول الخام الاسفلتى الأصل .

3- بترول مختلط الأصل : ويتألف هذا النوع من البترول من مزيج من البرافينات والنفثينات ونسب قليلة من العطريات . ويحتوى على مقادير وافية من كل من شمع البارافين والمواد الاسفلتية.

ومن الجدير بالذكر أن هناك تداخلاً بين هذه الأصناف من أنواع البترول الخام ، ولكن الغالبية العظمى من أنواع النفط الطبيعية هي من نوع البترول المختلط الأصل .

التقطير (Distillation)

تعتبر عملية فصل مكونات البترول الخام الرئيسية بالتقطير الخطوة الأولى في مجال الصناعات النفطية . وهذه أهم عمليات التكرير إذ أنها بالإضافة الى الفصل تلعب دوراً مهماً في تكرير المنتجات البترولية وفقاً للمواصفات التسويقية .

ومن الصفات المميزة الرئيسية لمختلف المنتجات البترولية قابليتها للتطاير أو التبخر ، وتتوقف هذه القابلية على الحجم الجزيئي . ففي المركبات المتشابهة النوع تنخفض قابلية التبخر كلما كبر الحجم الجزيئي . فالجازولين سائل يتبخر بسهولة في الظروف العادية لدرجة الحرارة والضغط ، أما الكيروسين وزيت الوقود فيلزم لتبخرهما حرارة أعلى . والمنتجات الجامدة في الأحوال العادية كشمع البارافين مثلاً ، يتطلب تسخينها الى درجات حرارة أعلى لتسييلها الى درجات حرارة أكثر ارتفاعاً لتبخرها .

وترتبط قابلية التطاير بدرجة الغليان ، فالسائل الذي درجة غليانه منخفضة يكرن أكثر تطايراً من السائل الذي غليانه مرتفعة . وعند تسخين سائل ما تزداد طاقة جزيئاته ويصبح في مقدور عدد كبير منها تخطي سطح السائل الى الفضاء ، أي أن عدداً كبيراً من الجزيئات يتحول الى حالة بخار . وعندما يعادل ضغط البخار الضغط الجوي يغلي السائل . وتشكل درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل البترولي درجة غليانه . وتبقى هذه الدرجة ثابتة الى ان يتبخر جميع السائل . وهذه احدى الصفات المهمة التي تتميز بها المواد النقية . وتتغير درجة الغليان بتغير الضغط . فالماء النقي يغلي مثلاً في الضغط الجوي العادي عند درجة حرارة 373 كلفن ، وكذلك تتميز كل من

الهيدروكربونات الموجودة فى النفط الخام بدرجة غليان خاصة . وتنخفض درجة الغليان بانخفاض الضغط وترتفع بارتفاعه .

التقطير المعملى البسيط :

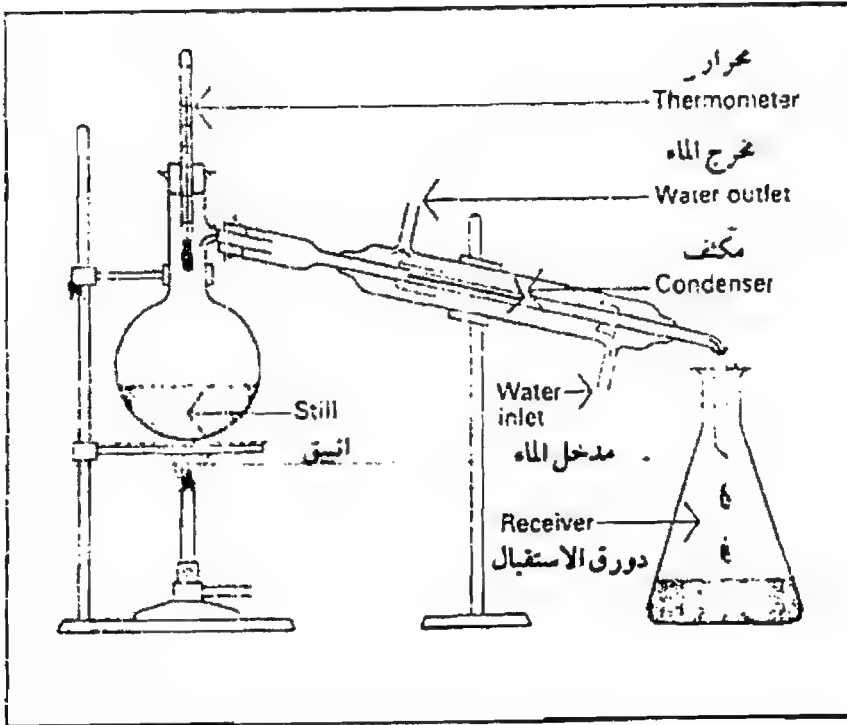
التقطير عبارة عن عملية فيزيائية لفصل سائل أو أكثر من مزيج متجانس . وتتجز عملية التقطير من خلال تبخير السائل بالتسخين وإعادة تكثيفه . تعتمد عملية فصل السوائل بالتقطير على الفرق فى درجات غليان مكونات المزيج . وتتم عملية التقطير فى أبسط صورها فى جهاز بسيط للتقطير فى المعمل ومبين فى الشكل التالى حيث يغلى السائل فى دورق (Flask) ويكثف البخار فى انبوب أو مكثف (Condenser) يحيط به ماء بارد وجارى ويجمع المستقطر (Distillate) فى دورق الاستقبال .

وفى حالة مزيج متجانس من عدة مركبات سائلة تختلف فى درجات غليانها ، ويتميز كل مركب منها بضغطه البخارى الخاص ، والضغط البخارى الكلى للمزيج السائل يساوى مجموع الضغوط البخارية لهذه المركبات . ويغلى المزيج هذا عندما يعادل الضغط البخارى الكلى الضغط (الخارجى) فوق السائل .

وعند تقطير مزيج كهذا تتبخر جزئيات كل مركب ، ويتوقف تركيب البخار الناتج على الضغوط البخارية وعلى تركيز المركبات فى المزيج السائل . يتناسب الضغط البخارى للمركبات السائلة عكسياً مع درجة غليانها . فيزداد الضغط البخارى مع انخفاض درجة الغليان وبالعكس ، لذلك فإن المستقطر يكون غنياً بالمركبات الأكثر تطايراً بينما السائل المتبقى فى الانبيق غنياً بالمركبات الأقل تطايراً . وباستمرار التقطير يتغير تركيب كل من المواد

المستقطرة والمتخلفة تدريجياً ، الى ان يتبخر السائل بكامله وينتظر في وعاء الاستقبال .

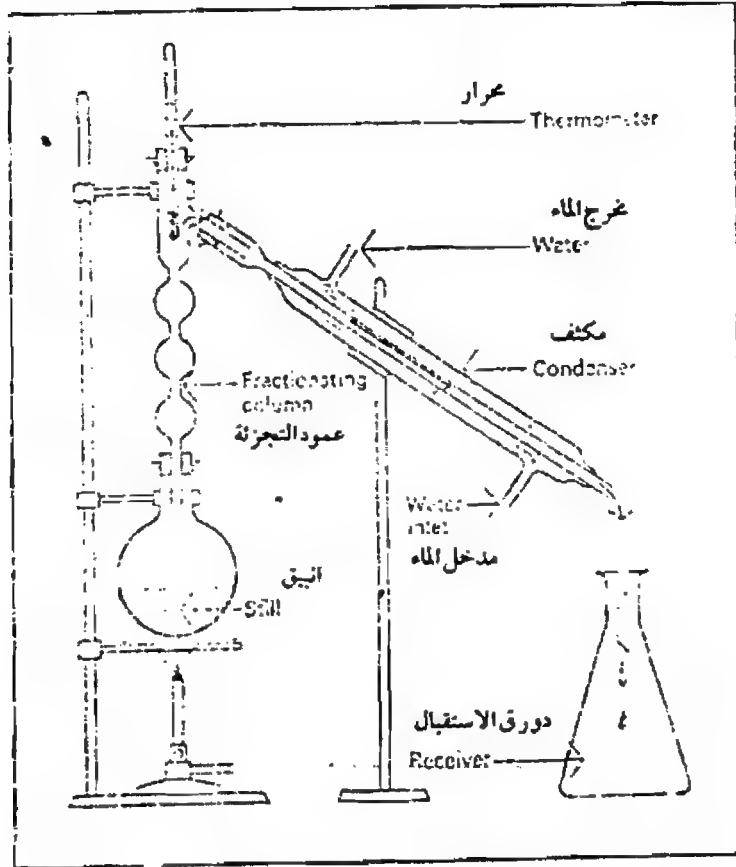
يبدأ الغليان عند درجة حرارة تكون ضمن حدود درجات غليان مركبات المزيج ، وتعتمد على نسبة وجود المركبات فى المزيج ودرجة الغليان الأولية (Initial Boiling point) هى درجة الحرارة التى تسقط فيها أول قطرة . وتزداد درجات الغليان تدريجياً أثناء التقطير فتتغير المركبات التى ترتفع فيها قابلية التطاير ، ويزداد تركيز المركبات التى ترتفع درجات غليانها فى السائل المتبقى الى أن تتبخر آخر قطرة من السائل عند أعلى درجة حرارة هى درجة الغليان النهائية (Final Boiling point) .



جهاز معملى للتقطير البسيط

النقطير التجزيئى المعملى Laboratory Fractional Distillation

لا يمكن فصل المركبات لمزيج ما بصورة نقية فى عملية تقطير واحدة باستعمال جهاز تقطير بسيط . وينتج عند اعادة تقطير المستقطر مستقطر أغنى بالمركبات الأكثر تطايراً ، ولكن الكمية المنتجة تكون قليلة اذ أن قسماً من المركبات يبقى دائماً . ومن الضرورى لفصل العناصر فصلاً جيداً وبصورة نقية ان تكرر عملية التبخير والتكثيف لعدة مرات وبصفة مستمرة ، ويمكن انجاز ذلك باستعمال عمود تجزئة بين الانبيق والمكثف كما هو مبين فى الشكل .



الشكل جهاز تقطير تجزيئى معملى

وبهذه الطريقة يتكثف بعض البخار المتصاعد من السائل المغلى .
وبتكثيف المزيد من البخار المتصاعد تنتج الحرارة التي تعمل على اعادة تبخير مركبات السائل الخفيفة ذات درجات الغليان المنخفضة . وهذه المركبات تتكثف مرة أخرى، وهكذا تستمر عملية التكثيف والتبخير حتى نهاية العمود. من خلال هذه العملية تتكثف المركبات الثقيلة الأقل تطايراً وتجرى عائدة الى القارورة . وهكذا يتولد تياران عكسيان (Counter Currents) للبخار والسائل . فيتصاعد بخار المواد الاكثر تطايراً في العمود وينحدر السائل المكثف في العمود حيث تزداد درجة غليانه تدريجياً نتيجة انخفاض نسبة المكونات المتطايرة . ويتألف البخار الذى يتجاوز قمة العمود الى المكثف فى البداية من المركبات التى درجة غليانها منخفضة ثم تنقطر المركبات التى درجات غليانها اعلى . ويتغير دروق الاستقبال بين حين وآخر يمكن الحصول على مركبات مختلفة بصورة نقية . ويتألف الجزء المفصول بهذه الطريقة من مركب نقى نسبياً من مزيج بسيط أو من عدد من المركبات من مزيج معقد . ويعتمد ذلك على تركيب المزيج المراد تقطيره وعلى نوع جهاز التقطير . وتدعى هذه العملية بعملية التقطير التجزيئى .

تقطير البترول الخام

يفصل البترول الخام بعملية التقطير التجزيئى الى مجموعة من المستقطرات والى مختلف (Residue) يتكون من مركبات درجات غليانها عالية . ويتكون كل مستقطر من مجموعة معقدة من المركبات الهيدروكربونية تتميز بدرجات غليان خاصة فى حدود معينة اعتماداً على طبيعة ونسب مكوناته .

وقد تكون حدود الغليان لمستقطر معين هي الحدود اللازمة لنتائج معين من المنتجات كالجازولين مثلاً . ويمكن بدلاً من ذلك تحضير ناتج معين بموالفة (Blending) عدد من المستقطرات بحيث يكون للمزيج المتوالف حدود الغليان اللازمة .

و الفصل الصحيح للبتروال الخام الى منتجاته مهم لتلافى تداخل ناتج ما بالنتائج الذى يليه . فيجب مثلاً ان لا يحتوى الكيروسين على المركبات الأكثر تطايراً والتي تدخل ضمن ناتج الجازولين حيث تؤدي الى انخفاض درجة الغليان الأولى ونقطة الوميض (أدنى درجة حرارة تلتهب عندها الأبخرة لدى اختلاطها بالهواء فى ظروف مناسبة). ومن جهة أخرى يجب ان لا يحتوى ناتج الجازولين على مركبات الكيروسين التى من شأنها رفع درجة غليان الجازولين مما يؤثر تأثيراً معاكساً فى مفعوله كوقود للمحركات .

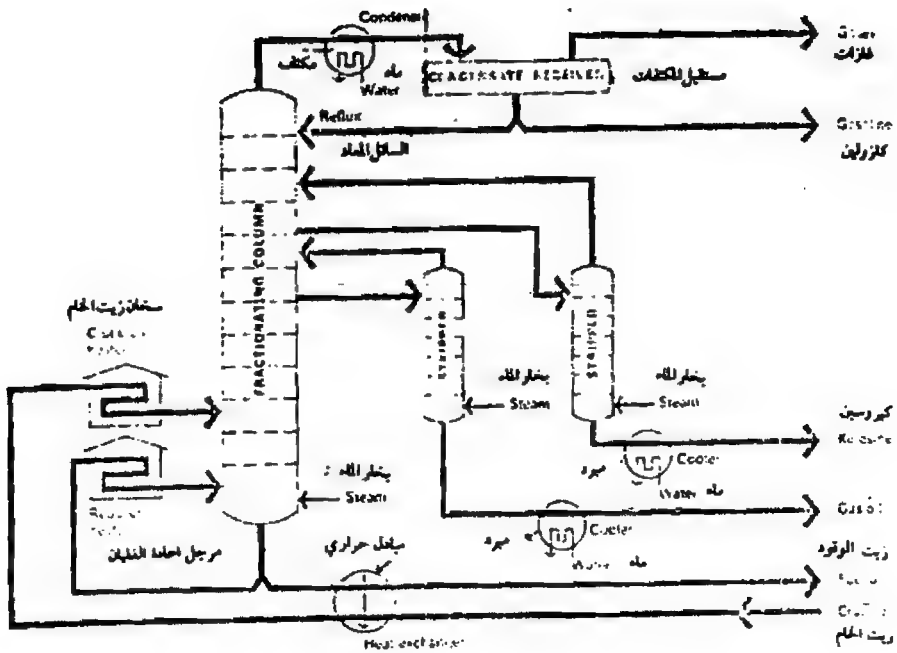
إن الطلب فى يومنا هذا لكميات كبيرة من المنتجات البترولية ولدرجات مرتفعة من الجودة ، يتطلب اجهزة قادرة على العمل المستمر والتجزئة الفعالة . فيسخن البترول الخام الى درجة الحرارة العالية اللازمة لتبخير جميع المركبات الأكثر تطايراً والتي تدخل عمود التجزئة مع المركبات الأقل تطايراً حيث يحدث التكثيف واعادة التبخر بتصاعد الأبخرة فى العمود . وتسحب الاجزاء التى تتميز بحدود الغليان المطلوبة من نقاط مناسبة من العمود بصورة مستمرة ، كل حسب خفته ابتداء من القمة حيث يسحب الاكثر خفة والأكثر تطايراً ونزولاً تدريجياً الى الأثقل والأقل تطايراً عند ادنى مستويات . ويسحب من أسفل العمود ذلك الجزء من البترول الخام الذى لا يتبخر. ويساعد استعمال بخار الماء على فصل المركبات الأكثر تطايراً . فعندما ينفخ بخار الماء بصورة مستمرة خلال البترول الساخن فإنه يساهم

بضغطه الجزئى الخاص فى تخفيض الضغط الجزئى (Partial Pressure) للبتروىل بحيث يغلى عند درجة حرارة أقل .

ويستعمل التقطير البخارى فى تقطير المركبات التى درجات غليانها عالية تفادياً للتحلل الكيمىائى الذى يحصل عند ارتفاع درجة حرارة التقطير . كذلك يستعمل التقطير بضغط منخفض أى التقطير الفراغى (Vacuum Distillation) للسبب نفسه .

وحدة تقطير البترول الخام

يبين الشكل التالى وحدة بسيطة لتقطير البترول الخام . يسيل البترول الخام أولاً خلال مبادل حرارى (Heat Exchanger) باتجاه معاكس للمتخلف من المنتجات الحارة المسالة الى الخارج (زيت الوقود) التى تبرد قبل سحبها الى التخزين . ثم يدخل البترول الخام الذى سبق تسخينه الى الفرن حيث يسيل بصورة مستمرة داخل سلسلة أنابيب تشتعل حولها النيران . وترتفع درجة الحرارة الى الدرجة اللازمة لتبخير جميع المركبات السريعة التطاير . ويدخل المزيج الحار للبخر والسائل الى عمود التجزئة بشكل رذاذ فيتصاعد البخر الى اعلى وينحدر السائل الى اسفل . وتأخذ عملية التكثف واعدة التبخر مجراها فى قسم التصفية باعادة التقطير (Rectifying Section) ويسيل البترول الساخن الى الطبقة السفلى من العمود حيث يتم التخلص من اى منتجات خفيفة بفعل بخار الماء .



وحدة بسيطة لتقطير النفط الخام

يسحب المنتجان الأكثر تطايراً ، وهما الغاز والجازولين ، من قمة العمود . ويتكثف بخار الجازولين في المكثف (Condenser) بالماء البارد ، وتبقى الهيدروكربونات الغازية التي لا تتكثف في حالة بخار حيث تفصل بهذا الشكل . وبإعادة جزء من السائل المكثف ويسمى السائل المعاد (Reflux) الى الجزء الأعلى من العمود يتم الحصول على مجرى للسائل ينحدر الى اسفل العمود بصورة مستمرة . وتضبط درجة الحرارة عند قمة العمود بتغيير كمية السائل المعاد .

وتسحب من العمود على ارتفاعات مختلفة منتجات التقطير الجانبية في حالة سائلة ، ويتم اختيار نقاط السحب بحيث تكون منتجات ضمن حدود

درجات غليان محدودة. ويبين الشكل اثنين من المنتجات الجانبية هما الكيروسين وزيت الغاز . ولغرض الحصول على مستقطرات أنقى ولتفادي استعمال رئيسي طويل وبالتالي أكثر كلفة ، يقطر كل سائل جانبي مرة أخرى في عمود تعرية (Stripping Column) جانبي ، والذي هو بالفعل عمود تقطير صغير تنجز فيه عملية تنقية المستقطر الجانبي من المركبات الأكثر تطايراً من تلك التي تدخل ضمن ذلك المستقطر بمساعدة بخار الماء الذي يدخل العمود من أسفله . وتعاد أبخرة المواد الأكثر تطايراً إلى العمود الرئيسي ، وتبرد المنتجات المسحوبة من قاع عمود التعرية الجانبي قبل تخزينها .

والحفاظ على درجة الحرارة المناسبة في قاع العمود (وبالتالي درجات الحرارة على طول العمود) تتم عملية تدوير لجزء من المتخلف (Residue) بواسطة سخان يسمى مرجل إعادة الغليان (Reboiler) وإعادته إلى العمود . هذا ويحافظ السائل المعاد (Reflux) على درجة الحرارة في قمة العمود .

وحدة التقطير الفراغي (Vacuum Distillation Unit)

إن المتخلف في قاع عمود البترول الخام في وحدة التقطير يمكن استعماله كزيت وقود ، أو يمكن إعادة تقطيره في وحدة التقطير الفراغي لإنتاج مستقطرات كزيت الغاز أو زيوت التزيت أو مادة تغذية (Feedstock) . ويستعمل المتخلف من التقطير الفراغي كزيت وقود أو في صناعة الأسفلت ، كما أنه يصلح لصنع زيت ناصع (Bright Stock) أو للاستعمال كمادة تغذية لعمليات التكسير الحراري (Thermal Cracking) .

ويلاحظ فى جهاز التقطير الفراغى ، حيث يتم التفريغ الهوائى بواسطة قاذفة (Ejector) بخار الماء أو مضخة تفريغ (Vacuum Pump) وتزود جميع الوحدات بمبادلات حرارية لنقل الحرارة من الابخرة والسوائل الخارجة الى النفط الخام الداخلى ، وبهذا يقلل من استهلاك الوقود من الأفران وماء التبريد فى المكثفات.

وتستعمل فى وحدة تقطير البترول الخام ووحدة التقطير الفراغى أجهزة السيطرة التلقائية (Automatic Control Instruments) على نطاق واسع والتي لا تقتصر مهمتها على تسجيل درجات الحرارة والضغط بل تشغيل صمامات الضبط بصورة تلقائية . وباستعمال هذه الأجهزة بهذا الشكل يمكن المحافظة على حالات تشغيل ثابتة ومن ثم على جودة الاصناف المنتجة.

أعمدة التجزئة (Fractionating Columns)

يتألف عمود التجزئة من اسطوانة فولاذية عمودية تثبت بها الواح أفقية تدعى صوانى (Trays) . يتجمع السائل المكثف فى الصوانى حتى مستوى انبوب تصريف الفائض (Overflow Pipe) الذى يرتفع عدة سنتمترات عن مستوى الصينية وينحدر عبر هذا الانبوب الى الصينية التالية . وتحوى الصوانى عدداً كبيراً من الثقوب يتصاعد منها البخار القادم من الصوانى السفلى الى اعلى . ويعلو كل ثقب انبوب قصير أو رافع (Riser) يعلوه غطاء (Cap) بحيث يدفع البخار من خلال شقوق (Slots) فى محيط الغطاء الى داخل السائل الذى تحويه الصينية . ويسمى هذا الغطاء بالغطاء الفقاعى (Bubble Cap) وبمرور فقاعات (Bubbles) البخار خلال السائل يحدث

التماس بين البخار والسوائل بالقدر الذى يسمح بالتبادل الحرارى بين الوسطين مما يؤدى الى تبخر اية مركبات ذات درجات غليان منخفضة وتكثف اية مركبات ذات درجات غليان مرتفعة . وهكذا تحدث عمليتا التكثف واعادة التبخر فى كل صينية وتتصاعد الأبخرة وتنحدر السوائل فى العمود نتيجة لذلك . وتتجمع فى كل صينية مركبات ذات درجات غليان أقل من تلك المركبات التى تتجمع فى الصينية التى تليها من الاسفل . وتسحب الأجزاء التى تختلف حدود درجات غليانها بصورة مستمرة من مستويات مختلفة من العمود .

اما حجم الأعمدة وعدد الصوانى وعدد الغطاءات الفقاعية فتختلف باختلاف وظيفة العمود ، حيث يصمم العمود وفقاً للغرض المطلوب منه . وهناك عدة تصميمات اخرى من الصوانى منها الشبكي (Grid Trays) ومنها المنخلى (Sieve Trays) وجميعها تعمل بنفس الأسس العلمية .

الأسئلة

- 1- تكلم بالتفصيل عن انواع البترول الخام ؟
- 2- أشرح شرحاً وافياً عملية التقطير للبترول الخام ؟
- 3- بين مع الرسم عملية التقطير المعملى البسيط ؟
- 4- إشرح مع الرسم عملية التقطير التجزيئى المعملى ؟
- 5- اكتب مذكرات علمية وافية عن تقطير البترول الخام ؟
- 6- وضح مع الشرح والرسم وحدة تقطير البترول الخام ؟
- 7- تكلم بالتفصيل عن وحدة التقطير الفراغى ؟
- 8- بين بالشرح "أعمدة التجزئة"؟

الباب الثالث

الوقوف والإحتراق
وقوف الآلات
وقوف الجازولين

الباب الثالث

الوقود والاحتراق

(وقود الآلات - وقود الجازولين)

أولاً : الوقود والاحتراق :

إن تطبيق مبادئ حسابات نسب اتحاد المواد على المسائل المتضمنة الوقود والاحتراق من الأهمية بمكان في مجال الصناعات الحديثة . ولقد طورت طرق معينة لحساب النتائج بسهولة وبسرعة دون الحاجة إلى أجهزة معقدة وباهظة التكاليف للحصول على تلك النتائج .

أصناف الوقود :

تصنف أنواع الوقود من حيث طور المادة إلى ثلاثة أصناف رئيسية : الصلبة والسائلة والغازية . ومعالجة المسائل المتضمنة هذه الأصناف المختلفة متشابهة في حسابات نسب اتحاد المواد ولذا ، فطور الوقود ليس مهماً جداً في دراسة الطرق المختلفة للاستفادة من المعلومات المتوفرة ذات العلاقة .

القيمة الحرارية :

إن من أهم صفات الوقود قيمته الحرارية . وتمثل القيمة الحرارية كمية الحرارة المنبعثة عن احتراق كامل لكمية معينة من الوقود . والمواد

الرئيسية الناتجة عن الاحتراق الكامل للوقود هي ثاني أكسيد الكربون والماء . ويتكون ثاني أكسيد الكربون من تأكسد الكربون في الوقود ، كما يتكون الماء من تأكسد الهيدروجين في الوقود بالإضافة إلى الماء الموجود في الوقود في الأصل .

ونظراً لوجود كميات متفاوتة من الماء في أنواع الوقود المختلفة ، فهناك طريقتان شائعتان للتعبير عن القيمة الحرارية . القيمة الحرارية الإجمالية (Gross Heating Value) وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة عن الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة ، مثل 291 ك ، عندما يتكثف جميع الماء الموجود في الأصل والماء المتكون خلال التفاعل إلى ماء سائل عند هذه الدرجة الحرارية (وهي 291 ك) . والقيمة الحرارية الصافية (Net Heating Value) وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت عند درجة حرارة معينة ، مثل 291 ك ، عندما تكون كل النواتج بضمنها الماء في الحالة الغازية عند هذه الدرجة الحرارية (291 ك) .

والقيمة الحرارية الإجمالية أكبر من القيمة الحرارية الصافية بمقدار حرارة التبخر الكامنة (Latent Heat of Vaporization) لجميع الماء الموجود في الأصل في الوقود والماء المتكون خلال احتراق الهيدروجين . الجدول (5-5) يبين القيم الحرارية لبعض المواد المهمة الموجودة كمكونات للوقود .

جدول القيم الحرارية الكيلو مولية عند ضغط 1.013 بار ودرجة حرارة

291 ك

الوقود	الحالة	نواتج الاحتراق CO, CO ₂ , SO ₂ في الحالة الغازية	القيمة الحرارية الإجمالية	القيمة الحرارية الصافية
كربون (جرافيت)	OC صلب	CO ₂	كيلو جول / كيلو مول	كيلو جول / كيلو مول
			393.663	393.663
كربون (جرافيت)	C صلب	CO	110.600	110.600
أول أكسيد الكربون	CO غاز	CO ₂	283.070	283.070
هيدروجين	H ₂ غاز	H ₂ O	241.993	286.024
ميثان	CH ₄ غاز	H ₂ O, CO ₂	802.853	890.937
إيثان	C ₂ H ₆ غاز	H ₂ O, CO ₂	1.428.769	1.560.907
بروبان	C ₃ H ₈ غاز	H ₂ O, CO ₂	2.045.336	2.221.504
بيوتان	n-C ₄ H ₁₀	H ₂ O, CO ₂	2.660.181	2.880.403
إيثيلين	C ₂ H ₄ غاز	H ₂ O, CO ₂	1.323.822	1.411.906
استيلين	C ₂ H ₂ غاز	H ₂ O, CO ₂	1.256.415	1.300.469
بروبيلين	C ₃ H ₆ غاز	H ₂ O, CO ₂	1.927.688	2.059.826
بنزين	C ₆ H ₆ سائل	H ₂ O, CO ₂	3.137.631	3.269.746
كبريت	S صلب	SO ₂	296.932	296.932

الهواء الزائد Excess Air :

الهواء هو مصدر الأكسجين اللازم للتأكسد في أكثر عمليات الاحتراق. ومن الممارسة الشائعة إدخال أكسجين (أو الهواء) أكثر مما يتطلب فعلياً للتأكد من توفر كمية كافية من الأكسجين ، وهذا يعنى أن بعض الأكسجين الزائد يخرج ضمن الغازات الناتجة دون تغير.

ويعرف الهواء الزائد بكمية الهواء المزودة عن تلك الكمية الضرورية نظرياً للتأكسد الكامل للمواد القابلة للاحتراق في الوقود . والنسبة المئوية للهواء الزائد يساوي 100 مضروباً بنسبة كمية الهواء الزائد إلى كمية الهواء المطلوبة نظرياً .

وتوجد عدة طرق للتعبير عن النسبة المئوية للهواء الزائد كما مبين أدناه :

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = 100 \times \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}}$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = 100 \times \frac{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الضروري نظرياً}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}}$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = 100 \times \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الزائد}}$$

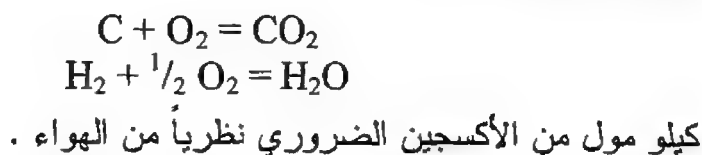
مثال الهواء الزائد في عملية الاحتراق :

في عملية احتراق 100 كجم من الفحم يحتوى على 80% وزناً كربون و 10% وزناً هيدروجين و 10% وزناً رماد ينتج غاز يحتوى على 60 كيلو مول نيتروجين إضافة إلى CO و CO₂ و O₂ و H₂O . المطلوب حساب النسبة المئوية للهواء الزائد .

الحل :

أساس الحل : 100 كجم من الفحم .

كمية الهواء الضرورية نظرياً هي الكمية اللازمة لإحراق 80 كجم كربون إلى ثاني أكسيد الكربون زائداً الكمية اللازمة لإحراق 10 كجم من الهيدروجين إلى ماء .



$$\text{O}_2 \text{ كيلو مول} = \frac{(1)(10)}{(2.02)(2)} + \frac{(1)(80)}{12} = 9.14$$

وباعتبار الهواء 21% مولاً O_2 و 79% مولاً N_2 ، فيوجد 100 مول من الهواء المزود لكل 21 مول من الأكسجين المزود أو : مول من الهواء الضروري نظرياً :

$$43.5 \text{ كيلو مول} = \frac{(100)(9.14)}{21} =$$

على أساس 100 كجم من الفحم ، يوجد 60 كيلو مول نيتروجين في الغاز الناتج . وحيث يمكن اعتبار النيتروجين كمادة رابطة ، 60 كيلو مول من النيتروجين يجب أن تجهز مع الهواء المزود الأصلي ، أو مجموع الكيلو مولات للهواء المجهز فعلياً :

$$76.0 \text{ كيلو مول} = \frac{(100)(60)}{(79)} =$$

$$(100) \frac{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الضروري}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}} = \text{النسبة المئوية للهواء الزائد}$$

$$\% 74.7 = \frac{(43.5 - 76.0)}{43.5} =$$

ولا يؤثر عدم تأكسد بعض الكربون فى الفحم بصورة كاملة على حساب النسبة المئوية للهواء الزائد فى أى حال .

الوقود السائلة والغازية :

تتألف الوقود السائلة أساساً من الكربون والهيدروجين فى شكل هيدروكربونات مختلفة . وبعض المكونات الشائعة للوقود الغازية هى الميثان والإيثان والبروبان وأول أكسيد الكربون والهيدروجين والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون .

يعبر دائماً تقريباً عن الوقود الصلبة والسائلة على أساس الوزن بينما يعبر عن تحاليل الوقود الغازية على أساس الفحم .

عملية إنتاج أكسيد الكالسيوم (الجير) :

يتم الحصول على أكسيد الكالسيوم بتسخين كربونات الكالسيوم فى فرن الجير (Lime Kiln) فيشحن الفرن بحجر الكلس الذى يحتوى على كربونات الكالسيوم وتزود الحرارة اللازمة بإحراق وقود صلبة أو سائلة . ويطلق على عدد الكيلو جرامات من أكسيد الكالسيوم الناتجة لكل كيلو جرام واحد من الوقود المجهز بنسبة الوقود (Fuel Ratio) ويمكن حساب نسبة الوقود هذه من تحاليل الوقود والغازات الناتجة .

مثال حساب نسبة الوقود في فرن الحبر من تحاليل الوقود والغازات الناتجة:

حجر الكلس يحتوى على CaCO_3 ومادة خاملة تحرق مع فحم الكوك الذي يحتوى على 80% وزناً كربون ، 20% وزناً رماده وتركيب الغازات الناتجة حجماً هر 25% CO_2 و O_2 و 70% N_2 فإذا تحلل كل كربونات الكالسيوم إلى CaO و CO_2 واحتراق كل الكاربن في الكوك إلى CO_2 .
فالمطلوب حساب نسبة الوقود .

الحل :

أساس أبجل : 100 كيلو مول من الغاز الناتج .

يوجد 25 كيلو مول CO في الغاز الناتج .

= 25 كيلو مول كربون = 25 كيلو مول أكسجين .

مجموع كيلو مولات أكسجين في الغازات الناتجة

= 25 + 5 = 30 كيلو مول .

عدد كيلو مولات الأكسجين المجهز من الهواء على أساس النيتروجين في
الغازات الناتجة .

$$18.6 = \frac{(20)(70)}{(79)} =$$

الفرق بين عدد كيلو مولات الأكسجين الموجودة في الغازات وعدد

كيلو مولات الأكسجين المجهزة من الهواء يجب أن تكون في تركيب CO_2

الناتج من تحلل CaCO_3 . لذلك فعدد كيلو مولات الأكسجين في CO_2 الناتج

من تحلل CaCO_3 = 30.0 - 18.6 = 11.4 .

لكل مول واحد من الأكسجين في CO_2 الناتج من التفاعل :



يتكون مول واحد CO_2 ومول واحد CaO . لذلك فمجموع كيلومولات أكسيد الكالسيوم المتكون = 11.4 كيلو مول .

$$(11.4) (56) = 638 \text{ كجم } \text{CaO} \text{ متكون .}$$

وحيث يوجد 25 كيلومول CO_2 في الغاز الناتج ، 11.4 مول ناتج عن تحلل CaCO_3 ، أو $25.0 - 11.4 = 13.6$ كيلو مول CO_2 ناتج عن احتراق الكوك .

وهذا يعنى :

(13.6) (12) = 163 كيلو جرام كربون مجهز من الكوك لكل 100 كيلو مول من الغاز الناتج . ويوجد 100 كجم من الكوك في الأصل لكل 80 كجم من الكربون في الكوك ، لذلك فمجموع الكيلو جرامات من الكوك المجهز =

$$204 \text{ كجم} = \frac{(100)}{80}$$

$$3.13 = \frac{638}{204} = \frac{\text{كجم } \text{CaO} \text{ تكون}}{\text{كجم وقود استعمل}} = \text{نسبة الوقود}$$

ثانياً : وقود الآلات

القدرة الناتجة (Power Output) ونوعية الوقود :

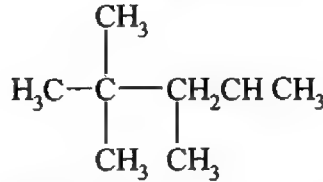
يمكن الاستدلال من علم الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) بأن القدرة الناتجة والكفاءة الميكانيكية (Mechanical Efficiency) تزداد بازدياد نسبة الانضغاط (Compression) في الآلة حيث تعرف بأنها نسبة حجم الغاز عند قاعدة شوط الهبوط (Down Strok) إلى حجم الغاز بين نفس السطوح عند نهاية شوط الصعود (Up Strok) .

درجة الأوكتين (Octane Rating) :

إن نظام تصنيف وقود البنزين هو قياس العدد الأوكتيني ، وفي ذلك الوقت اتخذت جزئية البارفين المتفرعة ، أى :

2,2,4-Trimethyl pentane (ايسو أوكتان)

كأفضل وقود هيدروكربوني لمحرك قياسي .



هناك مركب هيدروكربوني يطلق عليه الهيبتان الاعتيادي (Normal heptane) وله نفس درجة غليان الايسواوكتين إلا أنه وقود ردي جداً . تحضر أنواع الوقود القياسية من خليط من هاتين المادتين وقد اعتبر الايسواوكتين ذي عدد اوكتيني (100) بينما الهيبتان الاعتيادي ذي عدد اوكتيني صفر . إن مزيج هاتين المادتين بنسب متفاوتة يؤدي إلى الحصول على وقود لعدد أوكتين يعتمد على نسب مكونات المزيج . وعند إجراء

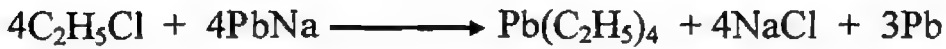
الاختبار يوضع نموذج من الوقود فى محرك الاختبار القياسي وترفع نسبة الانضغاط تدريجياً حتى حدوث مستوى معين من الفرقعة.

إن العدد الأوكتيني الذي يتم الحصول عليه باستخدام محرك اللجنة التعاونية للوقود (Co-op Fuel Research Committee) يطلق عليه بعدد الأوكتين البحثي (Research Octane Number) وذلك لتمييزه من النوع الآخر الذي يطلق عليه بعدد أوكتين المحرك (Motor Octane Number) . ونظراً لكون المحرك القياسي يختلف عن محرك السيارة فإن الوقود قد يتصرف بشكل مختلف عند استخدامه فى السيارة لذا فإن عدد أوكتين المحرك كان قد استعمل لغرض تقييم الأنواع المختلفة من الوقود للتعبير عن فرقعة محرك السيارة .

تختلف طريقة الاختبار بعدد أوكتين المحرك عن طريقة عدد الأوكتين للبحث بثلاثة عوامل رئيسية وهى سرعة المحرك ، زمن الشرارة ، ودرجة حرارة الخليط . عند استخدام طريقة المحرك تكون درجة حرارة الخليط 148.9 وتتغير الشرارة بتغير نسبة الانضغاط بينما تكون سرعة المحرك تساوي 900 دورة فى الدقيقة مقارنة بطريقة البحث حيث تساوي 600 دورة فى الدقيقة . وهذه الطرق المختلفة تعطى أعداد متشابهة باستثناء البرافينات والايسوبرافينات ، وبصورة عامة يكون عدد الأوكتين للبحث أعلى . وبما أن عدد الأوكتين للبحث يبين ميل الوقود لحدوث الفرقعة فى المحرك عند سرعة منخفضة وعدد الأوكتين للمحرك عند سرع ودرجات حرارية عالية ، فإن الفرق بين قيمة الأول والثاني هى قياس لحساسية الوقود اتجاه درجة الحرارة. فإذا كان نفس البنزين له عدد أوكتين للبحث يساوي 80 وعدد أوكتيني للمحرك يساوي 75 فإن حساسية الوقود خمسة وحدات وتزداد الحساسية بزيادة كميات المواد الهيدروكربونية الغير مشبعة والحلقية فى الوقود .

تتغير أعداد الاوكتين للمحرك مع غني الخليط (Richness of the mixture) بحيث يوجد للكازولين عددان ، فمثلاً غني / فقير بالمواد المطلوبة 89/87 .

تستخدم اعداد الاوكتين للبحث بطريقة أوسع وأن درجة الاوكتين تشير إلى عدد الاوكتين للبحث ما لم يذكر شيء مخالف بهذا الخصوص . وبالرغم من أن مادة رابع ايثيل الرصاص قد مضى على استخدامها أكثر من ثلاثين عام لتحسين البنزين فإنه لحد الآن لا يوجد محسن أفضل منه للاستعمال وأن المواد الخام لتحضير مادة رابع ايثيل الرصاص هي كتلة من الرصاص الخام ومعدن الصوديوم والاثيلين وكلوريد الهيدروجين . يذاب الرصاص ويملغ مع الصوديوم المعدني في محيط خامل وأن السبيكة الناتجة وهي في حالة دقائق صغيرة تتفاعل مع الكلوريد الايثيلي كالآتي :



ومن المعروف بأن احتراق رابع ايثيل الرصاص يترك راسباً من الرصاص وأكسيد الرصاص فقد أضيف الكلوريد الثنائي والبروميد الثنائي لمادة الاثيلين لتكوين خليط يطلق عليه سائل الاثيل (Ethyl Fluid) . أثناء احتراق الخليط يتكون كلوريد وبروميد الرصاص والتي تخرج مع العادم (إن هذه المركبات سامة وعليه يجب عدم استعمال رابع ايثيل الرصاص لأغراض أخرى) . لغرض توفير عنصر البرومين بكميات كافية لتكوين سائل الاثيل فإنه من الضروري إيجاد مصادر أخرى لهذا العنصر وقد وجدت أملاح البروميد في ماء البحر صالحة لهذا الغرض . فبالرغم من تركيزه المنخفض في ماء البحر وهو حوالي 67 جزء من المليون فقد وجدت طريقة للاستفادة منه كما مبين في التفاعلات الكيميائية البسيطة التالية :



ثالثاً : وقود الجازولين

يختلف الجازولين الحديث عن مستقطرات البترول الخام الخفيفة (ذات درجة الغليان المنخفضة) والتي يستحصل عليها بالتقطير المباشر (Straight Distillation) والتي استخدمت في السيارات القديمة . كذلك يختلف عن الخليط المتكون من الجازولين المستقطر مباشرة (Straight-run gasoline) وغازولين التكسير الحراري (Gracked gasoline) مع رابع اثيل الرصاص والذي استعمل في العشرينات من هذا القرن . يحتوى البنزين الحديث على مركبات هيدروكربونية غير موجودة في البترول الخام الطبيعي ، وإذا وجدت فهي بكميات ضئيلة . إن الطرق الحديثة لتصنيع الوقود تطورت بفضل الباحثين الكيميائيين . وتوجد عدة عمليات صناعية لتحسين الجازولين منها : إزالة البيوتان (debutanization) إزالة الغازات المذابة السريعة التطاير (stabilization) ، الاكللة (alkylation) وهي استبدال الهيدروجين بشق اليفاتي هيدروكروني ، (polymerization) وهي تضاعف الأصل ، تماثل التركيب (isomerization) ، المعالجة الكيميائية أو الحرارية (treating) ، التهذيب الكيميائي ، وطرق مشابهة ومعظم هذه العمليات الصناعية تتضمن بعض التحول الكيميائي وهي مستعملة في المصافي الحديثة.

التكسير (Cracking) :

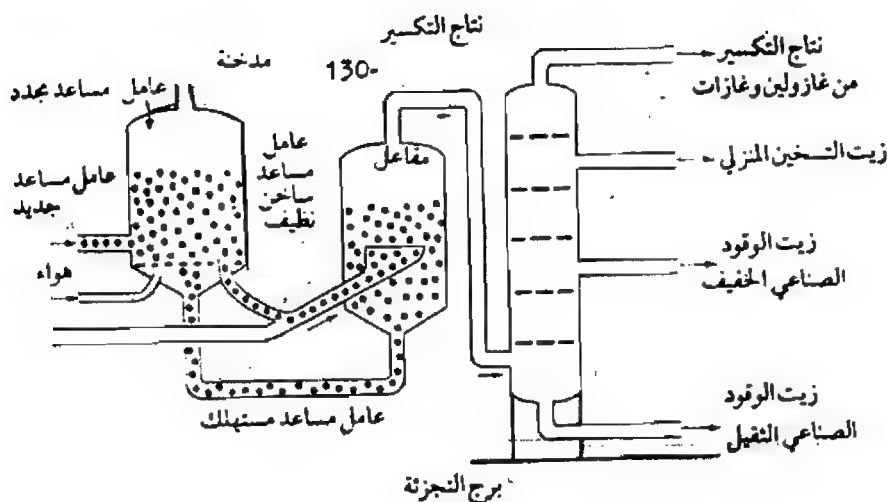
يحتوى البترول الخام بشكل عام على نسبة محدودة من الجازولين الطبيعي . وبسبب الزيادة الهائلة في استعمال الجازولين فقد تطورت طرق صناعية متميزة لتحقيق زيادة نسبة الجازولين المستحصل عليها من المركبات

البتروولية الثقيلة . ومن هذه الطرق هي عمليات التكسير الحراري التي ضاعفت من كمية الجازولين المشتق من البرميل الواحد للنفط الخام . تتضمن عمليات التكسير الحراري معالجة المركبات الثقيلة حرارياً . ولإنجاز عملية التكسير الحراري يعرض المركب النفطي لدرجة حرارية عالية وضغط عال لفترة زمنية معينة حيث يتم تكسير الهيدروكربونات ذات السلاسل الكربونية الطويلة إلى مشتقات ذات سلاسل قصيرة ، إضافة إلى تكوين نسب متفاوتة من الأوليفينات نتيجة تكسير الرابطة الكيميائية بين الهيدروجين والكربون ومن ثم تكوين رابطة مزدوجة . قد تستمر عملية إزالة الهيدروجين في المركب الهيدروكربوني إلى حدود تكوين فحم الكوك . من التفاعلات ذات الأهمية في عمليات التكسير الحراري تكوين المتماثلات الهيدروكربونية وبعض المركبات الحلقية . إن هذه التغيرات بمجموعها تؤدي إلى زيادة العدد الأوكتيني .

التكسير بالحفز الكيميائي (Catalytic cracking) :

إن ميكانيكية التكسير بالحفز الكيميائي تختلف عن التكسير الحراري حيث أن التكسير بالحفز الكيميائي يتضمن امتصاص جزيئة المشتق البترولي الملتصقة بسطح العامل المساعد ثم التفاعل الكيميائي وإعادة ترتيب الجزيئة ومجها (Desorption) وخطوات أخرى تشغل انتباه العديد من مختبرات البحوث البترولية . ولقد استخدم أول جهاز للتكسير بالحفز الكيميائي طبقة ثابتة من حفاز جل الالومينا والسليكا (Alumina-Silica gel) ، أما الآن فتستعمل طبقة سائلة من الحفز وبصورة واسعة في الأجهزة الضخمة للتكسير بالحفز الكيميائي في المصافي الحديثة . تتكون هذه الأجهزة من مفاعل ومجدد

كيميائي (Regenerator) وأن المجدد أكبر حجماً ، وفي بعض الأنواع يكون المفاعل والمجدد جنباً إلى جنب .



وحدة التكسير بالحفز الكيميائي

وتتكون المادة الأولية للتكسير من البترول الخام المختزل (Reduced crude) وزيت الغاز (Gas Oil) ومشتقات بترولية مباشرة أخرى ، حيث تسخن المادة الأولية وعند دخولها المفاعل يدخل أيضاً العامل المساعد قدام من المجدد على شكل مسحوق أو دقائق . تحدث عملية التكسير على سطح العامل المساعد وذلك أثناء دورانه مع بخار المشتق البترولي في المفاعل الذي فيه الضغط يساوي $10^3 \times 62.01$ إلى $10^3 \times 82.68$ نيوتن / متر مربع ودرجة حرارية تساوي 538 درجة مئوية ، تخرج المواد الأكثر تطايراً من أعلى المفاعل إلى برج التجزئة ، وأن ناتج التكسير يحتوي على نسبة أكبر من المركبات العطرية والايسوبرافينات وكميات أقل من الأوليفينات الثنائية المسبب لتكوين الصمغ الراتنجي مقارنة مع التكسير الحراري . وأثناء عملية

التكسير يأخذ قسم من العامل المساعد الكيميائي السائل بصورة مستمرة من مجمع سفلي في المفاعل وبواسطة هواء مضغوط يدفع إلى المجدد حيث فيه تحرق المخلفات الكربونية من سطح العامل المساعد الكيميائي وقد تصل فيه درجة الحرارة إلى 593°م أو أكثر . بالنسبة لغازات المداخل الحارة فتتمر خلال مرجل للاستفادة من الحرارة الفائضة لتوليد البخار ، ثم إلى فرازة مخروطية (cyclone) ومرسبات لإزالة العامل المساعد الكيميائي الذي هو على شكل غبار أو مسحوق . في هذه العملية حوالي 17272 إلى 35560 كيلو جرام من العامل المساعد الكيميائي يعاد توليده في الدقيقة الواحدة . وإن دقائق العامل المساعد التي تحمل مع الأبخرة إلى برج التجزئة فإنها تتجمع في أسفل البرج مع المشتق البترولي الثقيل والتي تعاد مرة أخرى .

استخلاص منتجات التفاعل (Recovery of Reaction Products) :

لم تعد الغازات الخفيفة الناتجة من عملية التكسير تطلق إلى الجو أو تحرق حيث أنها مواد خام مفيدة لتصنيع أنواع جديدة من الوقود ومواد أخرى مثل مقاوم لتجمد (Anti-Freeze) ومواد لدائنية ومطاط صناعي . فالغازات التي تحتوي على ثلاث ذرات من الكربون أو أقل يمكن إزالتها في وحدة إزالة البروبان (Depropanizer) والمركبات التي تحتوي على أربع ذرات من الكربون أو أقل يمكن إزالتها في وحدة إزالة البيوتان (Debutanizer) . أما المواد الطيارة الخفيفة جداً فترسل إلى برج التركيز (Stabilization tower) لإزالة الغازات الذائبة ، وإن هذه الغازات قد تحمل معها كميات من الأبخرة الطيارة المكونة للجازولين والتي يجب استرجاعها بغسل هذه الغازات بمشتق بترولي في برج امتصاص (Absorption tower) حيث يمتص المشتق البترولي هذه الأبخرة الطيارة والتي تستخلص

فيما بعد بواسطة التقطير . إن هذه المواد الطيارة جداً تحفظ في خزان مجمد وذلك لكون الضغط البخاري (Vapour pressure) لها عالي جداً عند درجات الحرارة العادية . فالتجميد يخفض قيمة الضغط البخاري . إن هذه المواد بعد استخلاصها تضاف إلى البنزين العادي لتحسين قابليته في بدء اشتغال المحرك وخاصة في وقت الشتاء .

المعاملة الكيميائية (Treating) للجازولين :

بالنظر لاحتواء بنزين التكسير (البنزين الناتج من عملية التكسير) على كميات كبيرة من الأوليفينات فإنه يتميز بميله لتكوين مركبات صمغية (Gummy polymers) وأجسام ملونة . إن هذا التغير في اللون قلل من أهمية بنزين التكسير في المراحل السابقة حيث عولج بإضافة صبغة قابلة للذوبان في المشتق البترولي ، بينما المعالجات الكيميائية الحديثة تتمكن من إزالة أية صفات غير مرغوبة وتقوى المحاسن الممتازة لأنواع بنزين التكسير . فالمواد المانعة للأكسدة كمشتقات الأمينو لمركب الفينول تضاف إلى البنزين كمادة مانعة للبلمرة وتكوين الصمغ . المواد الأثرية للمعادن مثل النحاس تشجع تكوين الصمغ ويمكن إزالتها بإضافة كميات قليلة من مشتق الأمينو الثنائي للبروبان .

إن الكبريت يعتبر عنصراً غير مرغوب تواجده في الوقود ، وإن المسئول في المصفاة البترولي منشغل أكثر من أية وقت سابق بموضوع إزالة المركبات التي يدخل الكبريت في تركيبها حيث أن للكبريت تأثير سام على أنواع عديدة من العوامل المساعدة الكيميائية التي تستعمل لتصنيع الأنواع المختلفة للبنزين ذي العدد الأوكتيني العالي . أيضاً أن المركبات الكبريتية الموجودة في البنزين تتفاعل مع رابع إيثيل الرصاص المضافة مما يؤدي إلى

تقليل عدد الاوكتين . إن عنصر الكبريت يتفاعل مع الحديد والنحاس ومعادن أخرى وكبريتيد الهيدروجين يتفاعل مع الخارصين والنحاس والحديد ويسبب تقصف المعدن والانتفاخ الهيدروجيني في أجهزة المصافي . الكبريتيدات العضوية والكبريتيدات المضاعفة (polysulphidesn) والـ (thiophenols) تميل إلى تكوين أوساخ تترسب (Sludge) في خزان البترول أو خزان البنزين وتتميز مركبات الـمركبتان والثيوكحولات (mercaptans or thioalcehols) بروائح كريهة جداً . فمثلاً الرائحة الكريهة لمركب بيوتيل مركبتان (butyl mercaptan) فقد أطلق قديماً على السيارة اسم العربة ذات الرائحة الكريهة حيث ان المصافي النفطية في ذلك الوقت لم تقم بإزالة هذه المركبات الكبريتية . إن احتراق أى مركب كبريتي يؤدي إلى توليد غاز ثاني وثالث أكسيد الكبريت والتي تتحد مع البخار المتكون من احتراق الهيدروجين في المركبات الهيدروكربونية مؤدية إلى تكوين حوامض تسبب تآكلاً شديداً .

إزالة الكبريت :

توجد عدة عمليات صناعية لإزالة الكبريت من الوقود وذلك بإضافة أكسيد النحاس إلى البترول الخام الحار . إن المعالجة باستخدام معادن مطحونة مثل النحاس وحتى الصوديوم والبوتاسيوم كانت قد استعملت . فقد وجد أن الكبريتيدات المعدنية تمتص مواد الـمركبتان وأن كبريتيد الهيدروجين يمكن إزالته بسهولة باستعمال الصودا الكاوية .



تستعمل مادة الـ بلمويث الصوديوم sodium plumbite وهى فعالة فى إزالة المركبتانات mercoaptans وذلك بتحويلها إلى مركبتيد الرصاص . Lead mercaptide



إذا كان الأساس R لمادة المركبتيد كبير فإن المركب يمكن أن يذوب فى المشتق البترولي وعليه معالجة المركبتيد مع الكبريت يؤدي إلى تحويله إلى كبريتيد ثنائي (disulphide) ويسترجع الرصاص على شكل كبريتيد الرصاص .



إن الكبريتيدات الثنائية والتي تذوب فى البنزين هى عديمة الرائحة ولكن غير مرغوب فيها . يمكن أيضاً تحليل (sweetening) المشتقات البترولية باستعمال عامل مؤكسد قلوي مثل هابيوكلورات الصوديوم .



ومن الممكن أيضاً أكسدة الكبريت الموجود فى المركبات الهيدروكربونية إلى سلفونات RSO_3Na .

فى بعض عمليات التكسير والتهذيب تحول المركبات الكبريتية إلى كبريتيد الهيدروجين الذي يستخلص منه الكبريت الحر وذلك بالتأكسد الجزئي

وتفاعل ثاني أكسيد الكبريت الناتج مع كمية إضافية من كبريتيد الهيدروجين وتتلخص التفاعلات الكيميائية بالمعادلات التالية :



هناك مركبات أخرى تستعمل في المعالجة وتحلية المشتقات البترولية مثل كلوريد النحاسيك والبوكسات المنشطة (Activatod bauxite) أو القواعد العضوية مثل فينولات الصوديوم و Sodium isobutyrate و Ethanolamines و p-phenylene diamine .

الجازولين الطبيعي :

الجازولين الطيار جداً يطلق عليه اسم الجازولين الطبيعي أو جازولين رأس الغطاء والذي يحصل عليه من الغاز الطبيعي بعد تخليصه من المركبات الهيدروكربونية التي تحتوى على أربع أو سبع ذرات كربون (C_4 to C_7) فالغاز الطبيعي الذي يحتوى على أبخرة هذه المركبات الهيدروكربونية يقال عنه رطب (wet) وعندما يحتوى بصورة رئيسية الميثان يقال عنه جاف (Dry) أو فقير (Lean) يطلق على الجازولين المستخلص باسم غاز الغطاء حيث يستحصل عليه من الغاز الذي يتجمع أو يخرج من رأس الغطاء للبئر البترولي .

يمكن استخلاص هذه الأبخرة من رأس الغطاء بثلاث طرق:

(1) بواسطة تأثير الضغط والتبريد ثم تثبيت السائل المتكثف فى برج التركيز

(2) بواسطة عملية الامتصاص فى مشتق بترولي خفيف ثم استخلاصه فى برج تقطيره

(3) بواسطة عملية امتزاز (Absorption) على سطح فحم نباتي أو حيواني أو على سطح جل السليكا أو الألومينا .

أن الطريقة الأخيرة جيدة بشكل خاص عندما يكون تركيز هذه الأبخرة فى الغاز الطبيعي منخفض يستخلص وقود الجازولين من الممتز (Absorbent) أو موجه (Desorption) بواسطة البخار أو غاز خامل عند درجة حرارية عالية نسبياً وبعد الاستعمالات المتكررة للممتزات يمكن إعادة نشاطها وذلك بتسخينها إلى درجة حرارية تساوي 316 إلى 399°م بوجود تيار من البخار أو فى حالة جل السليكا أو الألومينا فيوجود تيار من الهواء الحار .

الأسئلة

1- ورق رطب يحتوى على 20% وزناً ماء يدخل إلى مجفف (Drier) فى عملية مستمرة . ويخرج الورق من المجفف محتوياً على 2% وزناً ماء . أحسب وزن الماء المزال من الورق لكل 100 كجم من الورق الرطب الأصلي .

2- 100 كجم من هواء رطب يحتوى على 0.1 كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف خلط مع 50 كجم من هواء رطب آخر يحتوى على 0.02 كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف ، أحسب كيلو جرامات بخار الماء لكل كجم من الهواء الجاف فى الخليط النهائى .

3- 20 كجم من الكربون النقي حرق مع هواء ليعطي ناتج غازي يحتوى على 16% وزناً CO_2 و 4% وزناً CO . أحسب وزن CO_2 المتكون .

4- افرض أن التفاعل $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$

يصل حد الاكتمال ، احسب ما يلي :

(أ) كجم $Ca(OH)_2$ ليتفاعل مع 100 كجم Na_2CO_3 .

(ب) كجم $CaCO_3$ ينتج من 100 كجم Na_2CO_3 .

(ج) كجم $Ca(OH)_2$ ضروري لإنتاج 100 جم NaOH .

(د) كجم Na_2CO_3 ضروري لإنتاج 400 جم $CaCO_3$.

5- أحسب حجم 4 كجم من الهيدروجين كمتر مكعب :

(أ) عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد .

(ب) عند درجة حرارة 293 ك وضغط 97.360 باسكال .

(ج) عند درجة حرارة 300 ك وضغط 99.500 باسكال .

6- أحسب وزن بخار الماء لكل كيلوجرام من الهواء الجاف في خليط من الهواء - بخار ماء عند ضغط كلي يساوي 98.680 باسكال عندما يكون الضغط الجزئي لبخار الماء في الخليط يساوي 5260 باسكال .

7- أحسب الكثافة كجم / م³ عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد لغاز يتكون من 25% حجماً CO₂ و 10% حجماً CO و 5% حجماً O₂ و 60% حجماً N₂ .

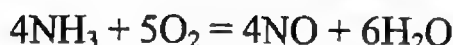
8- ما مقدار الكثافة ككجم/م³ لخليط غازي يتكون من الهواء وبخار الماء إذا كان الضغط الجزئي لبخار الماء = 26300 باسكال ، والضغط الكلي = 97.370 باسكال ودرجة الحرارة = 343 ك .

9- 4230 جول من الحرارة أضيفت إلى 22.4 دسم³ من غاز مثالي عند ضغط ثابت مقداره بار واحد ، وعند درجة حرارة مقدارها 273 ك . ما هي درجة الحرارة النهائية لذا الغاز إذا كان متوسط السعة الحرارية عند ضغط ثابت وعلى مدى درجات الحرارة المشمولة يساوي 30.12 جول/(مول) (ك) .

10- مول من غاز يحتوي على 30% حجماً CO و 60% حجماً N₂ و 10 حجماً O₂ ، عند درجة حرارة 373 ك وضغط بار واحد ، سخن من 373 ك إلى 773 ك مع بقاء الضغط ثابت . أحسب كمية الحرارة المضافة إلى هذا الغاز ككيلو جول .

11- كجم واحد من الكربون النقي (جرافيت) عند درجة حرارة 291 ك أكسد إلى CO نقي عند درجة حرارة 2273 ك وقد زودت الكمية الضرورية نظرياً من الأوكسجين النقي عند 291 ك . أحسب كمية الحرارة المنبعثة ككيلو جول .

12- ناكسد NH_3 إلى NO بواسطة محفز بلاتيني ودرجة حرارة عالية حسب المعادلة الآتية :



كم كجم من الأكسجين يجب أن يزود لإنتاج 20 كجم من NO باستعمال 35% هواء زائد ؟ أفرض التفاعل التأكسدي أعلاه يصل حد الاكتمال .

13- 50 كجم من محلول NaCl (40% NaCl و 60% H_2O) و 100 كجم من محلول السكر (20% سكر و 80% H_2O) ، و 40 كجم محلول الفضلات (10% NaCl و 5% سكر و 85% H_2O) مزجت سوياً وسخنت . بعض الماء فقد بالتبخير . فإذا كان الخليط النهائي يحتوى على 15% NaCl ما هى النسبة المئوية للماء المتبخر إلى مجموع الماء الداخلى للمزيج ؟ (كل النسب على أساس الوزن) .

14- 100 كجم من حجم الكلس يحتوى على 80% CaCO_3 و 20% مادة خاملة ، حرق مع 100 كجم من الفحم النقي واستعمل 21% هواء زائد . فإذا تحلل كل كربونات الكالسيوم إلى CaO و CO_2 وتحول كل الفحم إلى CO_2 . أحسب التركيب الحجمي لخليط الغازات الناتجة.

15- عرف نسبة الانضغاط ونسبة الانضغاط الحرجة والمعدل المبين للضغط المؤثر .

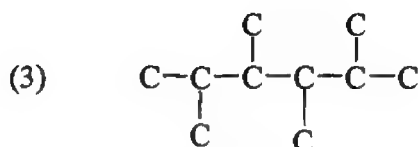
16- صف طريقة لتعيين درجة اوكتين البنزين .

17- أكتب القانون الكيميائي للإيسواوكتين . ملاحظة : يؤكد الباحث الكيميائي أن اسم إيسواوكتين غير صحيح وأن الأسم الصحيح هو 2,2,4-Trimethylpentane .

18- كيف يختلف عدد الاوكتين للبحث عن عدد الاوكتين للمحرك ؟

19- ماذا يقصد بحساسية وقود البنزين ؟

- 20- رتب الايسومر لمركب الهكسان حسب أعداد الاوكتين لها ؟
 21- أى من الايسومر لمركب (Docane) سوف يكون له العدد الاوكتين الأعلى أو الأوطأ ؟



- 22- أعطى اسماً لكل من الايسومر فى السائل (21) .
 23- هل توجد فائدة من استعمال البنزين الممتاز فى سيارات عام 1979 ولماذا ؟

- 24- كيف يمكن ايجاد درجة الاوكتين فوق المائة ؟
 25- ما هو القانون التركيبى لمركب الـ Cyclopentadiene .
 26- يستعمل الآن رابع مثيلات الرصاص فى وقود البنزين - اقترح طريقة لتحضيره .

- 27- لماذا تدفع مبلغاً أكبر للوقود ذي الدرجة الأوكتينية العالية ؟
 28- تتبع شركة بترولية وقود بنزين بدرجة اوكتينية تناسب سيارتك وذلك بخلط نوعين أساسيين من الوقود وبنسب مختلفة ، ما هو الفرق فى التركيب الكيميائي بين هذين النوعين من الوقود ؟

- 29- ما هو الفرق بين وقود الجازولين المهدب كيميائياً وبنزين الالكه ؟
 30- عرف وقود بنزين الالكه ؟

- 31- أكتب التفاعل بين جزيئين من الايسوبنتين . أعطى اسماً للناتج ؟
 32- وضح كيف يتفاعل الايسوبوتان مع البروبيلين الطبيعى ؟

- 33- ما هو وقود بنزين رأس الغطاء ؟
- 34- لماذا تضاف موانع البلمرة إلى وقود بنزين التكسير ؟
- 35- خلال أى مرحلة من التصفية تتحول مركبات الكبريت إلى H_2S ؟
- 36- كيف يمكن إزالة كحول الثايو (Thio alcohols) المركبتاني ثنائية من وقود البنزين؟
- 37- ما هو القانون الكيميائي للمركبتان البيوتلي (Butylmercaptan) ؟
- 38- ما هى بعض التأثيرات الغير مرغوب فيها لمركبات الكبريت فى وقود الجازولين ؟
- 39- عرف كلاً من الايسومرية ، Platforming ، معمل التكسير بالعامل المساعد و D.S. and A. Plant ؟
- 40- ما هى طرق الحصول على وقود الجازولين من الفحم الحجري ؟
- 41- أكتب المعادلات الكيميائية لإزالة الهيدروجين والمركبتان من البترول بواسطة أكسيد النحاس ؟

الباب الرابع

وقود الديزل والطائرات
والصواريخ

الباب الرابع

وقود الديزل والطائرات والصواريخ

وقود الديزل والوقود الغازي :

أن مسحوق الكربون العالق في الهواء والذي استخدم كوقود في آلة الديزل في بداية الأمر يكون خليطاً قابلاً للاشتعال بمجرد زيادة الضغط أو تعريض الخليط إلى لهب أو شرارة كهربائية . ولم يكتب النجاح لهذه الآلة إذ قد تعرضت إلى انفجار وقد اضطر مخترعها إلى استبدال مسحوق الكربون بوقود الديزل. وفي هذا النوع من الآلات الديزل يسحب الهواء إلى داخل الأسطوانة ويضغط إلى ما يقارب 3445×10^3 نيوتن / م² . ويكون هذا الانضغاط مصحوباً بارتفاع عال في درجات الحرارة إلى ما يقارب 540 م° وعند اكتمال مرحلة الانضغاط يضخ وقود الديزل على شكل قطرات صغيرة حيث تلامس الهواء الحار وتبدأ في الاحتراق وهذا بدوره يرفع كل من درجة الحرارة والضغط ويعجل في حركة ضربة المكبس السفلي .

مراحل الاحتراق :

تنقسم عملية احتراق الوقود في آلات الديزل إلى أربعة مراحل :

1- تضخ قطرات الوقود في الهواء الساخن جداً حيث تمتص هذه

القطرات الحرارة وتتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية .

2- تحترق هذه الأبخرة المتطايرة وتزيد من درجة الحرارة والضغط داخل الاسطوانة .

3- تحترق قطرات الوقود التي لا تزال تتدفق داخل الاسطوانة وتكون لهيباً يزيد من ضغط الغازات التي تدفع المكبس إلى نهاية الضربة السفلى .

4- ينقطع ضخ الوقود إلى داخل الاسطوانة وتستمر القطرات غير المتبخرة أو الدهن الملامس إلى سطح الاسطوانة الداخلي على الاحتراق وتزداد شدة هذا الاحتراق عادة بوجود الترسبات الكربونية ويستغرق اكتمل هذه الخطوات وقتاً صغيراً إذ لا يتعدى الجزء الصغير من الثانية .

كما يجب أن تكون فترة تسخين قطرات الوقود لحين حدوث الاحتراق قصيرة في الديزل السريعة إذ أن فترة ضخ الوقود يجب أن تستغرق فترة قصيرة جداً لأن القرقة غالباً ما تحدث في آلات الديزل بسبب الاشتعال المؤخر (Retarded Ignition) أى عندما تكون فترة تسخين قطرات الوقود طويلة تؤدي إلى تجمع رذاذ من الوقود الاسطوانة وتكون نسبة المواد النفطية في المزيج عالية مكونة خليطاً قابلاً للانفجار .

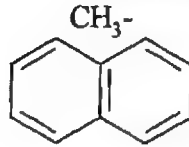
تكون عملية الاحتراق الجيدة بعد انتهاء فترة ضخ الوقود مصحوبة عادة بارتفاع منتظم في الضغط إلى درجة قصوى . وهذا يتطلب فترة تأخر (Delay period) قصيرة واحتراق منتظم وتعتمد فترة التأخر (Delay period) على عدة عوامل:

- تصميم الماكينة
- نوعية المحقنة

- حجم قطرات الوقود
 - طريقة مزج قطرات الوقود مع الهواء
- وهذه العوامل تؤثر على فترة التأخر ولكن العامل الرئيسي والمهم هو المواصفات الكيميائية لوقود الديزل .

العدد السيتاني (Cetane Number) :

يتم تحديد جودة وقود الديزل بطريقة مماثلة لتلك التي استعملت لتصنيف جازولين السيارات ، حيث تتألف الوقود القياسية المستعملة لتحديد العدد السيتاني من السيتان القياسي (C₁₆H₁₄ normal Cetane) والفامثيل نفتالين (α-methyl naphthalene) .

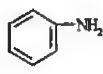


تشير الكلمة الفا إلى إن مجموعة المثيل تكون مرتبطة إلى قمة احدى الحلقات المندمجة والسيتان هو عبارة عن سلسلة اليكان مستقيمة . ويعتبر هذا النوع من الهيدروكربونات من أحسن أنواع وقود الديزل المنتجة تجارياً ولذلك أعطى عدداً سيتانياً مساوياً إلى 100 . تكون المركبات الحلقية بصورة عامة ، والمركبات العطرية بصورة خاصة ، وقود ديزل رديء النوعية . فالفا مثيل نفتالين مثال على ذلك أعطى عدداً سيتانياً مساوياً إلى صفر . وتمثل السيتان في خليط من السيتان والفامثيل نفتالين ذات طبيعة احتراق مشابهة للوقود المجري عليه الفحص بالعدد السيتاني لذلك الوقود .

وتتطلب الآلات العالية السرعة وقود ذو عدد سيتاني 50 أو أكثر بينما تشتغل الآلات المعتدلة السرعة على وقود ذي عدد سيتاني 45 . وتستعمل الآلات البطيئة وقوداً ذا عدد سيتاني بحدود 25 ويلاحظ أن الخاصية المفضلة

فى وقود الديزل هى قابليته السريعة على الاشتعال عند ارتفاع الضغط . فمثلاً العدد السيتاني لمادة ايسواوكتان (iso octane) الذي يعتبر من أحسن أنواع الجازولين هو 22 . بينما الهيبتان القياسي (n-heptane) ذو العدد الأوكتاني صفر يكون ذا عدد سيتاني 64 .

دليل الديزل (Diesel Index) :

يرمز دليل الديزل إلى القيمة العددية التى توضح جودة وقود الديزل ويحسب عادة من معرفة أحد خواص الوقود الفيزيائية وهى الكثافة وخاصة كيميائية أخرى تسمى العدد الانيليني (API gravity and Aniline number) . يشير العدد الانيليني إلى درجة الحرارة التى عندها تصبح حجوم متساوية من الانيلين - مركب عضوى  ، والمشتق البترولي ، غير ذائبة فى بعضها البعض . لذلك فإن نقطة الانيلين تتناسب مع الكميات العطرية فى المشتق البترولي . ويعرف دليل الديزل بما يلي :

$$\text{دليل الديزل} = \frac{\text{نقطة الانيلين} \times \text{الكثافة}}{100}$$

محسّنات وقود الديزل :

يمكن تحسين خواص وقود الديزل بإضافة بعض المركبات الكيميائية الخاصة مثل نترات الاثيل (Ethyl Nitrate) ونتريت الاثيل (Ethyl Nitrite) ونترات الامونيوم .

تستعمل أنواع عديدة أخرى من المواد المضافة ولأغراض مختلفة .
فمثلاً تستخدم مركبات مانعة التفاعل الكيميائي (Inhibitor) لتأخير أو منع
تكوين الصمغ الراتنجي ، وجزيئات البولي هيدروكربونات الكبيرة لمنع
حدوث تغييرات كبيرة في خواص الوقود الفيزيائية مع ارتفاع درجات
الحرارة. كذلك تستخدم بعض المواد المحسنة الأخرى التي تقلل من حدة الشد
السطحي والتي بدورها تسهل من عملية انشطار القطرات الكبيرة وتسفر عن
تكون رذاذ صغير متجانس .

وقود الطائرات النفط الأبيض (Kerosene):

النفط الأبيض أو زيت الفحم هو ناتج من التقطير للبترول الخام بين
175 إلى 200 °م . وكثافته بين 43 إلى 45 . ويعامل النفط الأبيض مع ثاني
أكسيد الكبريت السائل عند درجة حرارة بين -12 م ، -10م وتحت درجة
عالية من الضغط لمنع تبخير ثاني أكسيد الكبريت . وأثناء عملية المزج تذوب
المركبات العطرية والمركبات المحتوية على الكبريت في سائل ثاني أكسيد
الكبريت ثم تفصل عن المذيب بعملية التقطير . وفي نهاية العملية يعامل النفط
الأبيض المنقي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم .

ومن الطرق الحديثة المتبعة لتحلية النفط الأبيض هي طريقة الهدرجة
وهي معاملة النفط الأبيض بغاز الهيدروجين في وجود عوامل مساعدة من
الكوبالت - موليبدينوم وظروف معينة من الضغط والحرارة . وفي هذه
الظروف تتفاعل المركبات المحتوية على عناصر الكبريت أو النيتروجين مع
غاز الهيدروجين مكونة غاز كبريتيد الهيدروجين والأمونيا . كما أن معظم
السلاسل غير المشبعة تتفاعل مع الهيدروجين مكونة سلاسل الألكان وبذلك
يصبح الكيروسين ذو نقاوة وجودة عالية . ولقد استخدم النفط الأبيض

لأغراض التسخين فقط أولاً إلا أنه بعد اكتشاف الطائرات النفاثة فقد إزداد استهلاكه كوقود لمثل هذه الآلات .

وقود الصواريخ (Rocket Fuels) :

يشمل وقود الصواريخ مواد عادية مثل الجازولين والكيروسين ، ويكون معدل احتراق الوقود في الصواريخ عال جداً مقارنة باستهلاك الطائرات النفاثة والتوربينات الغازية ويكون مصحوباً بارتفاع عال في درجات الحرارة . فدرجة الحرارة في موتور الصاروخ (Rocket Motor) تتراوح بين 2760 إلى 3310 °م ، بينما تتراوح درجة حرارة موتور الطائرات النفاثة بـ 975م . يتم الحصول على هذا المعدل السريع من الاحتراق بواسطة استعمال الأكسجين السائل أو بعض المواد المؤكسدة القوية مثل 95 إلى 100 بالمائة بيروكسيد الهيدروجين وحامض النيتريك المدخن . Fuming Nitric Acid

وقود الصواريخ الصلب :

إن مصدر قوة الدفع في الصواريخ المستعملة في الألعاب النارية هو الغازات الساخنة والناجمة عن احتراق مسحوق البارود الصلب . وإن معظم الصواريخ القاذفة الصغيرة مثل صواريخ الطائرات بحجم 7 سم تحرق خليطاً من نايتروجلiserين والنايتروسليلوز Nitroglycerine-nitrocellulose كما قد أثبتت التجارب إمكانية استعمال ثيايكل Thiokol ، هيدرازين hydrazine بورايد معينة Certain Borides ، ومختلف البوليمرات Polymers كوقود صلب بعد اختيار العامل المؤكسد المناسب . ورغم

إمكانية تنظيم احتراق الوقود الصلب بتحديد مكونات وشكل وحجم حبيباته ، لا تزال عملية السيطرة على احتراقه معقدة مقارنة بتنظيم احتراق الوقود السائل.

الوقود الغازي

الغاز الطبيعي : Natural Gas

تطلق عبارة الغاز الطبيعي على الغاز المنتج عند سطح الأرض من التجمعات الجوفية التي يتفاوتت تركيبها تفاوتاً كبيراً والتي قد ترافق أو لا ترافق مباشرة تجمعات البترول الخام . ويحتوى الغاز - إلا فى حالات قليلة - على ما لا يقل عن 95% من الهيدروكربونات ، أما الباقي فيتكون من النيتروجين وثنائي أكسيد الكربون يصحبها فى بعض الحالات نسبة ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين . والمادة الهيدروكربونية الرئيسية هى غاز الميثان الذي هو أخف البارفينات الهيدروكربونية وأكثرها تطايراً . أما البارفينات الأثقل والتي تتميز بدرجة غليان أعلى ، وهى الايثان والبروبان والبيوتان والبنتان والهكسان والهيبتان ، فإنها توجد بنسبة متناقصة ، ومع أن ما يتراوح بين 70% إلى حوالي 100% حجماً من المواد الهيدروكربونية فى الغاز الطبيعي قد يتألف من الميثان ، فإن مركبات البنتان والمواد الهيدروكربونية الأثقل ، نادراً ما تشكل أكثر من 1-2% حجماً ، وقد تكون من الضالة بحيث تبلغ ما يتراوح بين 0.1 إلى 0.2% حجماً . ويبين الجدول التالي الصيغ الكيميائية ودرجات الغليان للمواد الهيدروكربونية البارفينية الموجودة فى الغاز الطبيعي.

**الصيغ الكيميائية ودرجات الغليان للمواد الهيدروكربونية البارافينية
فى الغاز الطبيعي**

الاسم	الصيغة الكيميائية	درجة الغليان °م عند ضغط جوي واحد 013	ملاحظات
الميثان	CH ₄	- 161.5	تكون غازية فى
الايثان	C ₂ H ₆	- 88.5	الحالات
البروبان	C ₃ H ₈	- 42.2	الاعتيادية من
ايسوبيوتان	C ₄ H ₁₀	- 12.1	الضغط الجوي
البوتان الاعتيادي	C ₄ H ₁₀	- 0.5	والحرارة .
ايسوبنتان	C ₅ H ₁₂	27.9	تكون سائلة فى
البنتان الاعتيادي	C ₅ H ₁₂	36.1	الحالات
الهكسان	C ₆ H ₁₄	69.0	الاعتيادية من
الهبتان	C ₇ H ₁₆	98.4	الضغط الجوي
الاوكتان	C ₈ H ₁₈	125.6	والحرارة .

ويتبين من هذا الجدول أن الميثان والايثان والبروبان ومركبات البيوتان هي مواد غازية فى الظروف العادية من الضغط ودرجات الحرارة ، بينما البنتان والهكسان والهبتان والاوكتان هي مواد سائلة فى هذه الظروف . غير أنه كما يمكن للهواء عندما يكون الضغط الجوي عادياً ، أن يحتوى على كميات مختلفة من بخار الماء حسب درجات الحرارة ، كذلك فإن الغاز الطبيعي قد يحتوى على كميات مختلفة من أبخرة هذه المواد الهيدروكربونية السائلة . ويعرف الغاز عندئذ بالغاز الرطب أو الغاز المبلل تمييزاً عن الغاز الطبيعي الجاف الذي لا يحتوى على أبخرة المواد الهيدروكربونية السائلة أو

يحتوى على كميات ضئيلة جداً منها . ويمكن فصل المواد الهيدروكربونية السائلة من الغاز الطبيعي الرطب على شكل جازولين (بنزين) طبيعي .
ولقد وجد إن الغاز الطبيعي يصحب تجمعات البترول الخام كلها تقريباً
أينما وجدت ، إذ يكون الغاز ذائباً في البترول تحت ضغط المكمن وحرارته
(الغاز المذاب) ، كما أنه غالباً ما يشكل غطاء من الغاز الطليق يعلو البترول
الخام غير أن تجمعات الغاز كثيراً ما توجد مستقلة عن تجمعات البترول
وتسمى عندئذ (الغاز الغير مرافق) .

ويلاحظ إن احتياطي الغاز الطبيعي يعرف دائماً بأنه إما غاز مرافق
وإما غاز غير مرافق . وهذا التمييز أمر مهم للغاية . فإنتاج الغاز المرافق
(Associated Gas) يعتمد على إنتاج البترول الخام الذي يوجد بصحبته ،
ويقتصر الإنتاج إذ ذاك على الغاز المذاب . أما الغاز غير المرافق
(Non-Associated Gas) فأن بالإمكان إنتاجه وفقاً لمتطلبات الأسواق
ونموها .

إن إعداد منتجات الغاز الطبيعي القابلة للتسويق لا تتطلب عمليات
تكرير معقدة كتلك التي يتطلبها إعداد منتجات البترول الخام. فالغاز الطبيعي
الجاف يتطلب إزالة المواد الغير مرغوب فيها مثل كبريتيد الهيدروجين
وثاني أكسيد الكربون . ويتطلب الغاز الطبيعي المبلى إضافة لذلك استخلاص
الجازولين الطبيعي .

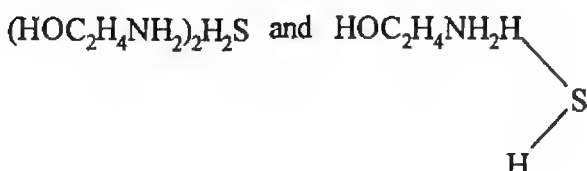
تنقية الغاز الطبيعي وإنتاج الكبريت :

يحوى الغاز الطبيعي على شوائب غير مرغوب فيها مثل كبريتيد
الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون ، ويمكن إزالتها بعدة طرق منها طريقة
الامتصاص بمحلول إيثانول أمين الأحادي $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

(Monoethanol Amine) أو غيره من مركبات الأمونيا ، ثم فصل السائل الناتج وتعريضه منهما وإعادة استعماله . حيث يتحد إيثانول أمين الاحادي مع كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون ويزيلهما من الغاز الطبيعي . ويتحرر هذان الغازان بسهولة بالتسخين .



or



يعتبر كبريتيد الهيدروجين أحد المصادر الطبيعية لعنصر الكبريت، حيث يحول إلى عنصر الكبريت بواسطة أكسدته مع الهواء بوجود البوكسيت (Bauxite) كعامل مساعد .



ثم يكتف بخار الكبريت ويدفع بمنصهر الكبريت إلى خزانات يتجمد فيها ثم يكسر إلى كتل لشحنه . وينقل الكبريت السائل أيضاً فى عربات صهريج مدفأة أو حتى فى الناقلات . وهذا الكبريت نقي جداً ويستعمل فى صناعة حامض الكبريتيك وثاني كبريتيد الكربون المستعمل فى صناعة الحرير الصناعي وفى فلكنة المطاط (Rubber-Vulcanization) وفى بعض أغراض زراعية وغيرها .

استعمال الغاز الطبيعي :

الغاز الطبيعي وقود له من المميزات ما يغرى باستعماله . فهو يعطى عند الاشتعال لهيباً نظيفاً لا رائحة له . كما يمكن التحكم فى معدل الحرارة الناتجة عن الاحتراق ، فضلاً عن أنه يعطى كمية حرارية عالية إذا تطلب الأمر .

ويتم نقل الغاز الطبيعي إلى مواقع استعماله بواسطة أنابيب خاصة وهذا يعنى الاستغناء عن توفير خزانات باهظة التكاليف . وللغاز الطبيعي استعمالات عديدة ، فضلاً عن استخدامه للأغراض المنزلية مثل التدفئة والطبخ فله استعمالات صناعية هائلة كمصدر للطاقة الحرارية والكهربائية وكمادة أساسية لمجموعة الصناعات البتروكيميائية . كما أنه مصدر للهيدروجين الذي يشكل إحدى المواد الخام الرئيسية التى تعتمد عليها الصناعة الكيميائية .

الغاز الطبيعي المسيل (Lignified Natural Gas LNG) :

يتألف الغاز الطبيعي المسيل من الميثان والايثان . والميثان هو المادة الرئيسية التى يتألف منها الغاز الطبيعي ولا يمكن تسييله تحت الضغط فى الأحوال العادية من درجات الحرارة . ولكن يمكن تسييل الغاز الطبيعي تحت ضغط جوي واحد وذلك بتبريده إلى 160 °م تحت الصفر ويعرف عندئذ بالغاز الطبيعي المسيل . وينقل بناقلات خاصة مبردة إلى مسافات طويلة عبر البحار أو المحيطات وهو فى هذه الدرجة الحرارية المتدنية . وفى الموانئ المستوردة يعاد الغاز الطبيعي المسيل إلى حالته الغازية ويوزع فى شبكات التوزيع . وهكذا يمكن نقل الغاز الطبيعي إلى أى بلد مهما كان بعيداً . ونظراً للتكاليف الباهظة لعمليتي التسييل والنقل لا ينشأ مصنع الغاز الطبيعي المسيل

عادة في الوقت الراهن إلا إذا توفر الغاز الطبيعي بكميات كبيرة جداً للتصدير ، ولا يكون المصنع اقتصادياً وإنتاجه منافساً في الأسواق العالمية إلا إذا كان ذا سعة واسعة جداً .

غاز البترول المسيل (Lignified Petroleum Gas LPG) :

يتكون غاز البترول المسيل من البروبان والبيوتان اللذين يمكن ، بالرغم من طبيعتهما الغازية في درجات الحرارة وضغط الجو العاديين ، اسالتهما بضغط مساو لعدة ضغوط جوية وبالتالي خزنهما بسهولة كسوائل في أوعية خفيفة الضغط وبدرجات الحرارة الاعتيادية .

ويمكن الحصول على مقادير كبيرة من هذين الغازين من الغاز الطبيعي أو من عمليات التكرير . ويعالج هذان الغازان بالضغط لإنتاج أصناف مختلفة من غاز البترول المسيل وهي البروبان التجاري والبيوتان التجاري والمزيج التجاري للصنفين المتقدمي الذكر اللذين تتم موالفتهما في الغالب وفقاً للنسب المطلوبة والتي تتغير حسب فصول السنة . فتزداد نسبة البيوتان صيفاً وتقل شتاء . وتباع هذه الغازات معبأة في اسطوانات فولاذية (قناتي) أو بدون تعبئة .

ويستعمل غاز البترول المسيل على نطاق واسع في أعمال الطهي وتسخين المياه والتدفئة وتكييف الهواء والتبريد والإنارة في المساكن والفنادق والمطاعم والمخازن والمستشفيات والمدارس ، ويستعمل في الصناعة حيثما تلزم الحرارة . كما يمكن استعماله كوقود ذا درجة عالية من الاوكتين للحافلات والشاحنات والجرارات .

غازات الوقود المصنعة :

إن غازات الوقود المصنعة الشائعة هي :

(أ) غاز الفحم

(ب) غاز فحم الكوك

(جـ) غازات المولدات

(د) غاز الماء

(هـ) غاز الماء المكربن

(و) غاز فرن الصهر

(ز) غاز المجاري .

(أ) غاز الفحم (Coal Gas) :

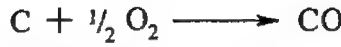
ينتج هذا الغاز من كربنة (Carbonizyation) الفحم ، أى بتسخين الفحم بمعزل عن الهواء . ويتكون من مزيج من المواد المتطايرة من الفحم والمواد الناتجة من تكسير (Cracking) هذه المواد فى درجات الحرارة العالية . وتعتمد كمية الغاز وتركيبه على درجة حرارة الكربنة . ويستعمل هذا الغاز لأغراض الإنارة والتسخين .

(ب) غاز فرن الكوك (Coke Oven Gas) :

إن إنتاج فحم الكوك يصاحبه عادة إنتاج كميات كبيرة من غاز فرن الكوك الذي هو غاز وقودي ممتاز .

(ج) غاز المولدات (Producer Gas) :

وهو مزيج من أول أكسيد الكربون والهيدروجين مع كمية قليلة من ثاني أكسيد الكربون . وينتج من الاحتراق الجزئي لأى مادة كربونية مع الهواء الرطب ، حيث يمرر الهواء الرطب خلال طبقة سميكة من الفحم أو الكوك الساخن .



وتضبط درجة حرارة التفاعل عند حوالي 1050°م لتحويل ثاني أكسيد الكربون الذي قد يتكون إلى أول أكسيد الكربون بالاختزال .



ويستعمل هذا الغاز بصورة رئيسية كوقود للأفران وكذلك يمكن استعماله كوقود لمحركات الاحتراق الذاتي كمحركات الحافلات والشاحنات .

(د) غاز الماء (Water Gas) :

ينتج هذا الغاز بتفاعل الكوك أو الفحم الساخن مع البخار فى درجة حرارة حوالي 900°م .
ويسمى هذا الغاز أيضاً الغاز الأزرق وذلك للون لهبه عند الاحتراق .

(هـ) غاز الماء المكربن (Carbureted Gas) :

يمزج غاز الماء لغرض زيادة قيمته الحرارية مع زيت الغاز فى حجرة تفاعل ذات درجة حرارة عالية ومبنية من الآجر المقاوم للحرارة ومحتويه على آجر مضلع . فيتفاعل غاز الماء مع المنتجات المتطايرة والمركبات ذات الوزن الجزيئي القليل الناتجة من التكسير الحراري لزيت

الغاز منتجاً غاز الماء المكرين . إن القيمة الحرارية لغاز الماء المكرين معادلة تقريباً القيمة الحرارية لغاز الفحم . ويستعمل غاز الماء المكرين للأغراض المنزلية عوضاً عن غاز الفحم .

(و) غاز فرن الصهر (Blast Furnace Gas) :

ينتج أول أكسيد الكربون في فرن الصهر من الاحتراق الغير تام لفحم الكوك . يستخدم لاختزال أكسيد الحديد إلى حديد . غير أن CO الناتج لا يستخدم جميعه ، فالغاز الخارج من الفرن والذي يسمى غاز فرن الصهر يحتوى على 25% CO . والقيمة الحرارية لهذا الغاز منخفضة .

(ز) غاز المجاري (Sewage Gas) :

ينتج غاز المجاري خلال عملية الهضم اللاهوائية (Anaerobic Digestion) لنفايات المجاري ويحتوى على 65% إلى 80% من غاز الميثان ولذلك فهو وقود جيد . ويستعمل هذا الغاز في مدن عديدة لتوليد الطاقة الكهربائية . وفي هذا الجدول نجد القيم الحرارية لغازات الوقود الشائعة .

**جدول تحاليل نموذجية لمختلف غازات الوقود
بالنسبة الملوية الحجمية**

غاز المجاري	غاز فرن الصهر	غاز الماء المكربن	غاز الماء	غاز المولدات	غاز الكوك	غاز الفحم	الغاز الطبيعي	المركب
-	26.2	35.4	43.6	33.5	5.1	7.4	-	CO
24.6	13.0	5.3	4.0	1.0	1.4	1.2	1.0	CO ₂
-	3.2	40.0	47.8	10.5	57.4	52.1	-	H ₂
73.3	-	10.7	0.3	2.5	28.5	29.2	85.0	CH ₄
⁽³⁾ 0.6	-	5.4	-	-	⁽³⁾ 2.9	⁽²⁾ 7.9	⁽¹⁾ 14.0	C _n H _m
1.5	57.6	3.2	4.3	52.5	4.7	2.2	-	N ₂ +O ₂

H₂S ⁽³⁾ C₂H₄ ⁽²⁾ C₂H₂ ⁽¹⁾

الأسئلة

- 1- عرف العدد الستاني .
- 2- كيف يمكن تقصير فترة التأخر .
- 3- ما هو دليل الديزل وما هو فحواه ؟
- 4- من بين المركبات التالية حدد المركب الذي يسفر حرقه عن تولد أكبر كمية من الدخان C_6H_6 , C_6H_{14} , C_6H_{12} .
- 5- أذكر ثلاث سمات إلى وقود الديزل .
- 6- ما هو الفرق بين نقطة الوميض ، نقطة الاحتراق ، ونقطة الاشتعال .
- 7- وقود الهيدروجين مع الفلورين يكون ذو دفع نوعي 350 .
- 8- بين مساوي ومحاسن هذا الوقود مقارنة مع وقود خليط الفلورين - هيدروكربون .
- 9- أذكر طريقتين لحساب القيمة الحرارية للغازات الهيدروكربونية .
- 10- استعمل كلا الطريقتين لحساب القيمة الحرارية للاوكتان .
- 11- قدر القيمة الحرارية ككيلو جول/م³ لغاز البروبان في درجة حرارة 288.5 ك .
- 12- ما حجم الهواء اللازم لاحتراق متر مكعب من الهكسان (الكثافة النوعية تساوي 0.6630) ؟
- 13- الكثافة النوعية للايثانول تساوي 0.7893 وللهكسان تساوي 0.6630. من يعطي طاقة أكثر متر مكعب من الايثانول أم متر مكعب من الهكسان؟
- 14- إذا كانت حرارة الاحتراق لأول أكسيد الكربون 12.019 كيلو جول/م³، وللهيدروجين 12.090.4 كيلو جول/م³ ، وللميثان 37.705.6

كيلو جول / م³ ، أحسب القيمة الحرارية لغاز الماء كما مبين تركيبه فى الجدول السابق ؟

15- أحسب القيمة الحرارية للايثانول من النسب المئوية للتركيب كما مبين فى الصيغة الكيميائية .

16- أكتب المعادلات الكيميائية لاستخلاص الكبريت من الغاز الطبيعي .

17- ما هو تركيب LNG ؟ و LPG ؟ والجازولين الطبيعي ؟

الباب الخامس

التشحيم ومواد التشحيم

الباب الخامس

التشحيم ومواد التشحيم

الاحتكاك (Friction) :

إن عملية التشحيم هي إضافة بعض المواد للتقليل من حدة الاحتكاك حيث يؤدي الاحتكاك إلى خسارة كبيرة في الطاقة تعادل 20% في السيارات الحديثة ، ويعتبر العامل الرئيسي للبلى wear في المحرك . إن السبب الرئيسي للاحتكاك هو الترابط الكيميائي chemical bonding أو التجاذب بين الذرات أو الجدران التي تكون على اتصال مع بعضها البعض . فإن هذا الإتصال قد يؤدي إلى إخراج بعض الجسيمات أو الدقائق الغروانية Colloidal particles من أحد السطحين بواسطة السطح الآخر . كذلك قد يؤدي إلى اندماج بعض القمم الصغيرة Fusion of tiny peak إلا أن استعمال مواد التشحيم يؤدي إلى تقليل مقدار المواد المتنقلة بين السطحين .

إن دهونات التشحيم المستعملة في الوقت الحاضر عبارة عن خليط من المركبات الهيدروكربونية المستخلصة من البترول الخام . وقبل ظهور صناعة تصفية البترول كانت زيوت التشحيم تتكون بصورة رئيسية من الزيوت الدهنية مثل زيت الزيتون وزيت دهن الخنزير إلا أن هذه الأنواع من الزيوت تكون سريعة التأكسد ولها القابلية على توليد الترسبات والمستحلبات بينما تكون الزيوت البرافينية بصورة عامة أقل استعداداً للتأكسد أو تكوين المستحلبات ، إضافة إلى كونها أكثر اقتصادية . وفي بداية الأمر لقد لاقى

استعمال الزيوت المشتقة من البترول الخام بدلاً من الزيوت الشحمية مثل زيت الزيتون Olive Oil احتياجاً كبيراً حاداً .

$\frac{\text{السحب}}{\text{الوزن أو ظل زاوية السحب}} = CF$	معامل الاحتكاك
--	----------------

تحضير زيوت التشحيم The manufacture of Lubricating Oil :

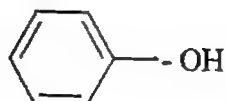
يتم الحصول على زيوت التشحيم من المشتقات البترولية المسماة بالبترول المختزل . تكون نقطة الغليان للمركبات الموجودة في البترول المختزل عالية جداً (315.5 م) ويتعذر تقطيرها تحت ظروف الضغط الجوي العادي ، ولذلك تفصل هذه المركبات باستعمال ضغط منخفض . فمثلاً المركب الهيدروكربوني $C_{20}H_{42}$ يغلي عند درجة حرارة 325 م في الظروف الجوية العادية ، بينما تنخفض درجة غليانه إلى 170 م عند انخفاض الضغط المسلط عليه إلى 38 كيلو نيوتن / م² . يتم تقطير زيوت التشحيم تحت ضغوط مقاربة إلى 5 كيلو نيوتن/م² .

إن التقطير الفراغي للبترول المختزل يؤدي إلى إنتاج ثلاثة أنواع رئيسية من الزيوت :

- 1- زيوت التشحيم الخفيفة
- 2- زيوت التشحيم المتوسطة
- 3- زيوت التشحيم العالية الكثافة .

يعامل كل من هذه المشتقات الثلاث بطرق مختلفة تعتمد على المواصفات المرغوبة فيها ونوعية البترول الخام . أن طرق التصفية المتبعة تتمثل عادة باستخلاص السوائل وإزالة الشمع والمعاملة بغاز الهيدروجين .

إن عملية الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction تحسن من درجة التشحيم ومن خواص الدهن الانسيابية ، واستقرارية Stability الزيت بإزالة المركبات الاسفلتية Asphaltic Compounds التي غالباً ما تؤدي إلى تكون الترسبات الحامضية وتقلل من مقدار دليل اللزوجة (Viscosity Index) . من بين المذيبات التي تستعمل لهذا الغرض هي :

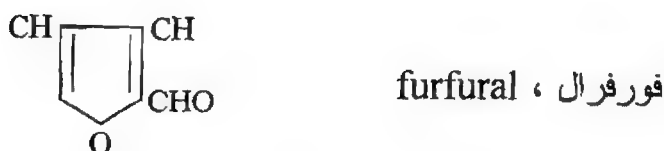
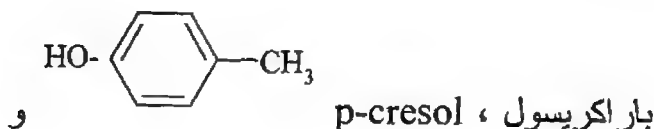


الفينول له نقطة انصهار تساوي 59°م .

ومشتقات الفينول المثيلية Methyl derivatives of phenol والتي

تدعى حامض الكرسليك Cresylic acid .

مثلاً :



البروبان السائل ، Liquid propane ، ثاني أكسيد الكبريت والبنزين

Benzene والمذيبات المعالجة بالكلور Chlorinated Solvents مثل

دايكلور اثيل ايثر Sym-dichlorethyl ether $(CH_3CH_2Cl)_2O$.

وتتم أولاً معاملة الدهن مع الفينول المنصهر داخل برج الاستخلاص

Extraction Tower . حيث ينزل الفينول المنصهر بواسطة تأثير الجاذبية

الأرضية خلال عمود الدهن الصاعد ، مذيباً المركبات الاسفلتية والأولييفينات ومستخلصاً المركبات الكبريتية . تحتوى الدهون المنقاة بالإذابة والتي تخرج من أعلى البرج على كميات من الفينول والتي تفصل عادة بتسخين الخليط إلى 250-260 م وإمرار الأبخرة إلى برج التعرية Stripping Tower . ومن ثم يقطر الفينول الذي يغلي بدرجة حرارة 182 م ويتم تجميعه وضخه ثانية إلى برج الاستخلاص . ويضخ كذلك الدهن المنقى من الفينول إلى أجزاء أخرى من المعمل لإجراء التفاعلات الكيميائية الأخرى .

تحتوى المواد التي تخرج من أسفل برج الاستخلاص على ما يقارب 85% فينول وبنفس الطريقة التي تم ذكرها أعلاه يستعاد مذيب الفينول من هذا الخليط ويمزج مع الفينول المستخرج من أعلى البرج لغرض استعماله مرة ثانية في برج الاستخلاص .

والفرفرال عبارة عن منتج عرضي وهو سائل أصفر اللون ذو درجة غليان مقاربة إلى درجة غليان الفينول (161.5م) ويفضل على الفينول في عملية الاستخلاص للأسباب التالية :

(1) إمكانية استعادته كلياً Complete recovery من الدهون المنقاة والمستخرجة Raffinate and Extract من برج الاستخلاص.

(2) إمكانية فصله بسهولة عن الدهن بواسطة استعمال بخار الماء .

(3) يكون مقدار التآكل أقل من ذلك الناتج عن استعمال مذيب الفينول.

ومن بين المذيبات المستعملة الأخرى هو سائل البروبان ، إذ أن المركبات الاسفلتية لا تذوب في سائل البروبان وتختلف عن البرافينات والمركبات النفثينية Naphthenes القابلة للذوبان والاستخلاص بالسائل أعلاه. ففي وحدة استخلاص الاسفلت في معمل الدهون يعامل المتبقى الثقيل

الخارج من أسفل برج التقطير الفراغي مع سائل البروبان . وفي هذه الوحدة تم عملية فصل المركبات البرافينية داخل برج الاستخلاص وتحت ظروف عالية من الضغط . حيث تنزل معظم المركبات الاسفلتية الثقيلة إلى أسفل البرج بينما يندفع إلى الأعلى بتأثير فرق الكثافة سائل البروبان حاملاً معه المركبات البرافينية . وبعد ذلك تذهب كل من المواد الخارجة من أعلى وأسفل برج الاستخلاص إلى وحدتين متشابهتين بغية استعادة البروبان . يتم استعادة البروبان من الدهن في أبراج التعرية بواسطة استعمال بخار الماء ، ومن ثم يجمع البروبان المستعاد إلى خزانة البروبان الرئيسي بغية استعماله مرة ثانية في عملية الاستخلاص .

إزالة الشمع Dewaxing :

إن عملية إزالة الشمع ضرورية وبصورة خاصة للدهونات المستخرجة من البترول الخام غير الاسفلتي بغية تقليل لزوجة الدهن في درجات الحرارة إزالته بسهولة . وإضافة إلى ذلك تتفاعل المركبات غير المشبعة والتي غالباً ما تولد الأصماغ Gum forming compounds مع الهيدروجين مكونة البرافينات والنافثينات وتطراً كذلك بعض التحسينات على خواص الدهن الانسيابية .

تكون عادة الشموع الموجودة في الدهن ذات نقاط انصهار مختلفة فنقطة انصهار الشمع البرافيني Paraffinic Wax تتراوح من 32 إلى 71°م ، ونقطة انصهار الشمع الدقيق التبلور micro crystalline wax تبلغ 95°م ، لذلك يتصلب الشمع في الدهن مكوناً خليطاً غروانياً Gel mixture في درجات الحرارة المنخفضة . وتسمى درجة الحرارة هذه والتي عندها لا يسكب الدهن بنقطة الانسكاب Pour point . لذلك تعتبر عملية إزالة الشمع

من الدهن من العمليات المهمة والأساسية والتي تتم عادة بواسطة الاستخلاص بالمذيبات . فبعد تنقية الدهن من المركبات العطرية في وحدة الفرفرال يضخ إلى وحدة إزالة الشمع حيث يخلط في هذه الوحدة حجم واحد من الدهن مع حجمين من مذيب الشمع . يوجد العديد من مذيبات الشمع مثل مثيل اثيل كيتون Methylethyl Ketone ، خليط من بروبيل وبيوتل كيتون Propyl and butylketones ، تيرايكلورو اثيلين trichlore thyelene ، بنزين Benzene واليوريا أو مزيج من هذه المذيبات .

يعتبر كذلك سائل البروبان المستعمل في وحدة إزالة الأسفلت من المذيبات الجيدة للشمع . إذ يمزج الدهن مع البروبان بنسبة معينة ومن ثم يبرد تدريجياً بواسطة تبخر البروبان تاركاً الشمع على شكل بلورات داخل المزيج ومن ثم تفصل بلورات الشمع هذه من خليط الدهن وسائل البروبان بواسطة الترشيح ويتم جمعه مباشرة بواسطة سكينه كاشطة . يفصل بعدها البروبان المصاحب لكل من الشمع المنتج والدهن المنقى بواسطة تقليل الضغط واستعمال بخار الماء في أبراج التعرية ويعاد بعد ذلك البروبان إلى الخزان الرئيسي بغية استعماله مرة ثانية .

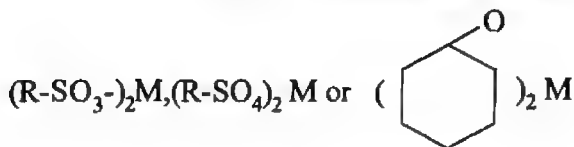
العمليات النهائية Finishing :

ينقى الدهن الخالي من الشمع بترشيحه خلال طبقة من الطين الفعال Activated cloy أو (Bauxite) . وفي هذه العملية تتم إزالة الأجسام الملونة والمركبات الأخرى بالامتزاز Adsorption ، إضافة إلى إزالة بعض البلورات الشمعية Microcry stalline وفي الوقت الحاضر في معظم معامل الدهون الحديثة تستخدم طريقة معاملة الدهن بالهيدروجين بدلاً من الامتزاز بواسطة الطين . حيث تتم في هذه الوحدة معاملة الدهن بالهيدروجين وتحت

ضغط عال ودرجات حرارة مرتفعة وبوجود العامل المساعد . وفى داخل المفاعلات تتحول مركبات الثنائي كبريتيد Disulfides والمركبات التى تحتوى على الكبريت إلى غاز كبريتيد الهيدروجين Hydrogen sulfide gas .

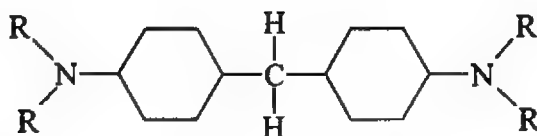
المنظفات Detergents :

تزداد متطلبات الآلة إلى وقود ذي عدد أوكتانى عال كلما تزداد حدة الترسبات داخل الآلة . وإن إضافة المنظفات إلى دهن التزييت تشبه فى فحواها استعمال المنظفات العادية فى الغسيل المنزلى . فالمنظف الجيد يبلل وينتشر فوق سطح الآلة الداخلى ويزيل ويعلق الترسبات الناتجة من عمليات الاحتراق والتآكل . وإن قابلية التبلل والانتشار فوق السطح لمركب ما تعتمد على مدى استقطاب جزئيات المركب وعلى الشد السطحي Surface tension والشد السطحي البيني للسائل Interfacial surface tension من بين المركبات الجيدة لأغراض التنظيف هى السالفونات ، والسلفات العضوية الطويلة . تكون المنظفات التى تذوب فى الماء عبارة عن أملاح الصوديوم للمركبات أعلاه والمنظفات التى تذوب فى الدهن عبارة عن أملاح لمعادن ثقيلة . الصبغ الكيميائية لبعض المنظفات هى :



المواد المضادة للتأكسد Antioxidants :

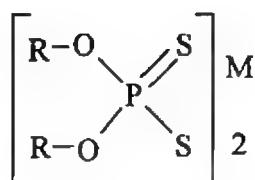
تساعد المواد المضادة للتأكسد من مقاومة الدهون لتأثيرات الأكسجين وغالباً ما تكون هذه المركبات من نوع الأمين المعوض بجذور أخرى ، مثال ذلك :



وتستعمل كذلك المركبات العضوية الفسفورية . إن بعض الترسبات الموجودة على سطح الآلة الداخلي ناتج عن تأكسد دهن التزييت لذلك فإن إضافة المواد المضادة للتأكسد يقلل من حجم هذه الترسبات ومتطلبات الماكينة إلى وقود ذي عدد أوكتاني عال .

موانع التآكل Corrosion inhibitors :

تضاف موانع التآكل إلى الدهن بغية تقليل أو منع حدوث التآكل . ومن بين المركبات المستعملة لهذا الغرض الأملاح المعدنية للحوامض العضوية الثايوسفورية .



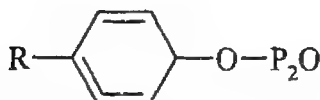
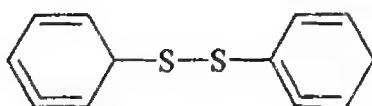
محسّنات التزييت الرقيق :

إن مقدار التزييت يرتبط ارتباطاً مباشراً بقابلية الدهن على الانتشار على السطح المعدني . فالحوامض الدهنية أو أملاحها المعدنية والتي تحتوى

على ما لا يقل عن خمس عشرة ذرة من الكربون تعتبر أكثر ملائمة للتزييت من مركباتها العضوية ومن أولى المحسنات التي أضيفت إلى دهونات التزييت وبكميات قليلة هو دهن الخروع Castor Oil كما أن سرعة التصاق الاسترات الدهنية fatty esters وتفاعل الحوامض الدهنية مع الجدران المعدنية تولد الصابون الذي يعطى بذرة غشاء تزييت رقيق ذي مقاومة كبيرة للبرى .

المحسّنات للضغط العالي Additives for high pressure :

فى الحالات التى يكون عندها الضغط عالياً جداً يضاف إلى الدهن المستعمل عادة مركبات تحتوى على مجاميع قابلة للاتحاد مع السطح المعدني مكونة روابط كيميائية ومن بين المركبات المستعملة لهذا الغرض داي فينيل داي سلفايد أو مشتقات الفسفور :



ومركبات كيميائية أخرى . تضاف كذلك مادة ترايكربسيل فوسفات إلى الجازولين بدلاً من إضافتها إلى الدهن بغية تحسين اشتعال شمعة الإشعال بالشعر Spark plug ، وقد لوحظ بعض إضافة هذه المادة انخفاض مقدار التآكل داخل الآلة نتيجة تكون طبقة شبيهة بالمرآة من جراء التفاعل الكيميائي مع نتوآت السطح الداخلي . كذلك قد تم استعمال بعض الجزيئات الحاوية على الكلور كمواذ مزيّنة فى حالات الضغط العالي حيث تتم عملية التشحيم بواسطة توليد طبقة محكمة نتيجة تفاعل الكلور مع سطح المعدن .

المضيبات التى تغير من طبيعة السطح :

Additive which change bearing surfaces

إن طبيعة السطح ذات أهمية كبيرة فى عملية التزييت الرقيق Lubrication boundary . فرغم سهولة تزييت سطح فولاذي فوق سطح فولاذي آخر إلا أنه يتعذر تزييت السطح الفولاذي غير القابل للصدأ Stainless steel فوق سطح فولاذي مشابه بدون حدوث التصاق وخدوش scoring لذلك فإن تغيير السطح بواسطة التفاعل الكيميائي إلى الأكاسيد Oxide والكبريتيد Sulfide ، والفوسفات Phosphate يقلل من معامل الاحتكاك بين السطوح ويحسن من كفاءة الدهن فى التزييت الرقيق .

مستحلب دهن التزييت Lubricating Oil Emulsion :

إن مستحلب قطرات الدهن فى الماء غالباً ما يستعمل تحت اسم دهن القطع Cutting Oil . يخدم هذا النوع من الدهن عدة أغراض حيث يقوم أولاً بتبريد آلة القطع إذ يمتص الحرارة الناتجة من التغيير الطارئ على القطعة ومن احتكاك حافات القطع ، يؤدي كذلك إلى تزييت حلقة آلة القطع وسطح العينة المعرض للضغط العالي . ويقوم المستحلب أيضاً بتنظيف العينة بإزالة الحبيبات الدقيقة الناتجة من عملية القطع.

إن حرارة الدهن النوعية رديئة (قليلة) ولكنه يعتبر من المواد الجيدة للتزييت ، بينما يعتبر الماء غير صالح للتزييت ولكن حرارته النوعية عالية وملئمة ، ولذلك فخليط الماء والدهن بمقدار 5 إلى 45% من الدهن يحتوى على المواصفات الجيدة لكل من السائلين .

ودهن القطع الجيد ذو فوائد عديدة فإنه يزيد من دقة وانتظام القطع ويساعد على تقليل الكلفة باستعمال السرعة العالية أثناء القطع والحفاظ على

جودة الآلة القاطعة وتقليل استهلاك الطاقة الكهربائية وعدد البضاعة المرفوضة Rejects . كما يجب عدم استعمال الدهن المحسن المضيفات الكبريتية في هذه الحالة إذ أنه يغير من لون النحاس الأصفر .

يحضر عادة دهن القطع أو مستحلب القطع Cutting Emulsion بتخفيف ما يسمى بالدهن الذائب Soluble Oil إلى الحد المطلوب بإضافة الماء . إن الدهن الذائب لا يذوب حقيقة في الماء ولكنه يكون على شكل قطرات صغيرة عالقة في الماء ومكونة مستحلب ثابت ويحضر الدهن الذائب عادة بإذابة 8 جرام من حامض الاوليك Oleic acid في 88 جراماً من الدهن المختار ومن ثم إضافة 4 جرامات من ترائي اثنول أمين ومزيج الخليط جيداً . يضاف حامس الاوليك إلى الدهن قطرة بعد قطرة حتى يصبح السائل صافياً وقطرتين أخيرتين عند الانتهاء من إضافة كل الحامض .

الشحم والجل (Greases and Gels) :

الشحوم هي عبارة عن دهونات صلبة تستعمل لأغراض التزييت في الأماكن التي يصعب عندها استعمال دهونات التزييت العادية ذات الميوعة العالية ، كما أنها تحافظ على عدم تلوث السطح المعدني بالأوساخ أو الماء . أن هيكل ومواصفات الشحوم يشير إلى أنها من النوع الغروي المدعو جل Gel . والجل عبارة عن مادة شبة صلبة ناتجة عن تخثر Coagulation محاليل غروانية Colloid of solutions واحد علامات تكون الجل هو عدم حركة جزء أو كل السائل الأساسي وظاهرة اختفاء السائل واضحة في تخثر الجلوتين Setting Jell فالمحلول المتكون من 2% بالوزن من الجلوتين و 98% بالوزن من الماء يكون مادة صلبة رخوة Soft solid .

ومثال آخر على هذه الظاهرة هو الوقود الصلب المسمى بالحرارة المعلبة canned heat وهذا الوقود الجلاتيني الصلب يحضر بمزج 95 من الاثينول مع 5 مل من محلول خلاص الكالسيوم المشبعة بالماء . وفى هذا المحلول تكون نسبة المواد الصلبة قليلة جداً كما هو الحال Jelly fish - الجلاتين الحى ، والذي يحتوى على 98% من الماء . ويتألف الجل من مجموعة كبيرة من الألياف المتشعبة ، والمتراصة وتكون فروعها من الألياف الغروانية Colloidal fibre .

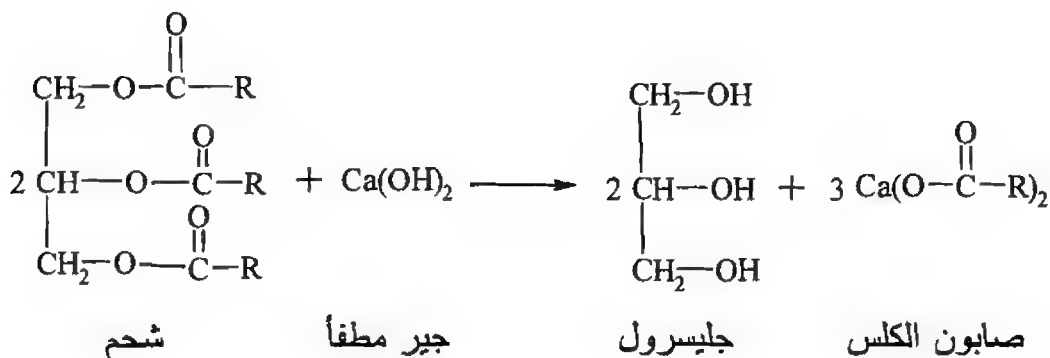
تتكون هذه الألياف خلال عملية التخثر بواسطة البلمرة Polymerization أو تجمع الحبيبات الغروية . وينحصر السائل فى الفراغات الشعرية كما هو الحال فى الأسفنج ، وقسم من السائل يكون على شكل طبقات ممتزة Adsorbed layer حول الشعيرات الدقيقة Fibril .

شحم صابون الكلس (Lime soap Grease) :

إن شحوم صابون الكلس أو صابون الكالسيوم من أكثر أنواع الشحومات استعمالاً نظراً لقلّة كلفة إنتاجها ولعدم إزاحتها بسهولة عند تعرضها للماء ، لذا فإنها ملائمة لتزييت المضخات المائية ، التراكورات ، الدواسات المزنجرة caterpillar treads الخ .

تنتج هذه الشحوم بأنواع عديدة تتراوح من المعجون المائع أو الشبه الصلب إلى الصلب الناعم أو الخشن وحسب كمية صابون الكلس التى تتراوح من 10 إلى 30 بالمائة . إن ارتفاع درجة الحرارة فوق 65°م يؤدي إلى تفكك وتحلل شحم صابون الكلس نظراً لفقدان الماء المتحد ومن الأجزاء المقومة لصناعة شحم صابون الكلس هى الجير المطفأ Slaked lime الشحوم ، ودهن التزييت .

يتم تصنيع شحم صابون الكلس ابتداءً بتحضير صابون الكلس ، حيث يمزج الشحم المنصهر melted fat وقسم من الدهن مع الجير المطفاً في داخل قدر الضغط Pressure kettle المغلوق ويتم تفاعل الجليسيريد Glyceride مع هيدروكسيد الكالسيوم بدرجة حرارة تقارب 150°م .



إن مكونات الصابون المضبوطة تعتمد على طبيعة R (أى أنها تعتمد على نوعية الشحم المستعمل). وبعد أن تكتمل عملية الصوبنة ، يدفع المنتج بواسطة ضغط بخار الماء إلى قدر المزج . وفى هذه المرحلة يضاف دهن التزييت بالنسب المرغوب فيها . ويعد أن تنخفض درجة حرارة القدر إلى ما يقارب 105°م ، يضاف الماء اللازم لتثبيت الشحم ويمزج مزجاً جيداً لإعطاء منتج متجانس . ومن ثم يسخن الشحم بحالته السائلة هذه خلال مصفاة Strainer إلى أوعية أو براميل التعبئة .

شحوم صابون الصوديوم :

يفضل استعمال شحوم صابون الصوديوم على شحوم صابون الكالسيوم فى درجات الحرارة العالية نظراً لارتفاع درجة انصهار هذا النوع من الشحوم بسبب تركيبه الليفي . ونظراً لذوبان شحوم الصوديوم فى الماء ،

لا يصلح استعمال هذا النوع من الشحوم فى الأماكن المتعرضة للماء . أن شحوم أساس الصوديوم تحتوى على ما يقارب 10 إلى 20 بالمائة صابون وأن ماء التميع water of hydration يوجد بكميات قليلة فى شحوم الصوديوم رغم عدم إضافة الماء فى إنتاج هذا النوع من الشحوم وكما هى الحال فى صناعة شحوم أساس الكالسيوم .

إن صناعة شحم صابون الصوديوم أبسط بكثير من صناعة شحم صابون الكالسيوم حيث تكتمل عملية الصبونة فى قدر الشحم بعد إضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى الشحم ومزج الخليط بصورة جيدة بدرجة حرارة 140°م حتى يصل التفاعل إلى درجة الكمال . ومن ثم يضاف دهن التزييت إلى الصابون الحار ويمزج بصورة جيدة ويعبأ المنتج النهائي بشكله الشبه صلب فى أوعية خاصة لأغراض التسويق .

شحوم أساس الألمنيوم :

إن شحوم أساس الألمنيوم تشبه إلى حد كبير شحوم أساس الكالسيوم والصوديوم إلا أنها أكثر وضوحاً ومظهرها أكثر جاذبية ويزيد سعرها عادة عن سعر كل من شحوم أساس الكالسيوم والصوديوم . تحتوى هذه الشحوم على 5% من الدهن أكثر من معظم شحوم أساس الكالسيوم المماثلة بالمواصفات وذلك نظراً لقلّة نسبة الصابون فيها .

تعتبر هذه الشحوم صامدة للماء Water proof نسبياً وذات نقطة تسيل dropping point تزيد قليلاً على شحوم الكالسيوم . تحضر هذه الشحوم باستعمال استيريات الألمنيوم Aluminum stearate أو خليط الصابون الناتج من تفاعل سلفات الألمنيوم مع صابون الصوديوم وفى حالة

استعمال صابون الالمنيوم ، تكون البلورات صغيرة جداً ويصعب تحليلها بواسطة الميكروسكوب .

وتشير الدراسات إلى أن شحم ستيرات الالمنيوم عبارة عن جلاتين شبه ثابت بدرجات الحرارة الاعتيادية ويتحول تدريجياً إلى معجون بمرور الوقت . كما أن معدل تغيير تركيب الشحم يتزايد بمقدار قوة الفصل المسلطة على الشحمن shear force . أن شحم أساس الالمنيوم الناعم والمشابه للزبد في خواصه الفيزيائية يتحول إلى منتج يشبه المطاط بدرجات الحرارة البالغة 93.3°م وعند تبريد تلك الحرارة وبمعدل عال إلى درجة حرارة الغرفة يصبح خشناً ، صلباً وغير صالح للتزييت ولهذا السبب يحدد استعمال هذا النوع من الشحوم لدرجات الحرارة المنخفضة .

صابون الليثيوم (Lithium-soap Gels) :

إن تفتت صابون الليثيوم في الدهن ذو فائدة كبيرة نظراً لثباتية هذا النوع من الشحوم في درجات الحرارة العالية ورغم وجود الماء . وبسبب انخفاض درجة حرارة الطائرات إلى ما يقارب -55°م في الارتفاعات الشاهقة ، فمن الضروري استعمال الشحوم الملائمة لاستغلال أجهزة السيطرة في مثل هذه الظروف .

أن شحوم أساس الليثيوم المصنعة بصورة جيدة لا تصلح لمثل هذا الاستعمال فقط وإنما تكون ذات درجة انصهار تزيد على 148.8°م ، إضافة إلى كونها صامدة للماء Water Proof . ويكون هذا النوع من الشحوم ذا ثباتية ميكانيكية عالية High mechanical stability ، ولا يتأكسد بسرعة ويحافظ على خواصه عند الخزن لفترة طويلة لذا يعتبر شحم أساس الليثيوم

من الشحوم الصالحة للأغراض كافة . ونظراً للتكلفة العالية ، يحدد استعمال هذا النوع من الشحم من الضروري القاسية فقط .

تحضر شحوم الليثيوم عادة من نوعية جيدة من ستياريت الليثيوم وبعد تسخين الخليط العالق البارد إلى درجة حرارة تزيد على درجة حرارة الذوبان الكاملة والبالغة حوالي 200°م تكون بلورات الصابون الناتجة أثناء التبريد أصغر بكثير من بلورات ستياريت الصوديوم Sodium stearate .

شحوم أساس الباريوم (Barium base Lubricating greases) :

تتميز شحوم أساس الباريوم بما يلي :

- 1- مقاومتها العالية للإزاحة من نقاط الارتكاز بواسطة الماء
- 2- درجة الانصهار العالية
- 3- قوة الالتصاق والاتحاد الجيد
- 4- مقاومة التغيير في الخواص الفيزيائية نتيجة تعرض الشحم لقوى القطع أثناء الاستعمال .

أن خواص شحم أساس الباريوم الجيدة والمتعددة أدت إلى استعمال كشم متعدد الأغراض Multipurpose grease في السيارات والمعدات الحقلية وعدة تطبيقات صناعية أخرى .

شحوم صابون القلغونية Rosin soap Grease :

يستخدم في هذا النوع من الشحم دهن القلغونية ، والذي يحتوى على عدة حوامض قابلة للصوبنة ، مثل حامض الابياتيك abietic acid بدل الحوامض الشحمية أو الشحم . يذاب دهن القلغونية في دهن التزييت ويتفاعل

بدرجات حرارة منخفضة مقارنة إلى 58°م مع محلول عالق slurry من الجير المطفأ ومستحلب الدهن والماء .

أن منتج الشحم والمسمي عادة بالشحم البارد يستعمل بصورة رئيسية كشحم المحور axle grease في العربات الحقلية والمكائن ذات السرعة البطيئة . ويعتبر هذا الشحم من أرخص أنواع الشحوم . ومن الممكن تحسين خواص الشحوم الموضحة أعلاه بإضافة بعض المحسنات . وقد تشمل هذه المحسنات ما يلي:

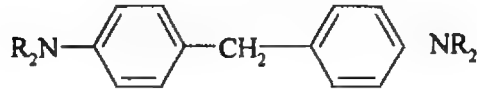
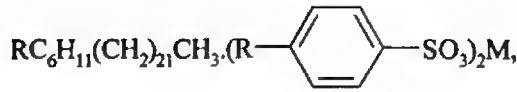
- 1- بعض أنواع الصابون
- 2- بعض أنواع الأحماض الدهنية الخاصة
- 3- أملاح محسنة للتركيب
- 4- عوامل مثبة
- 5- مكثفات غير عضوية
- 6- مواد تزييت صلبة .

تزيد هذه المضافات من مدى الاستفادة من المنتج . فمثلاً مضاف بثالات النحاس copper phthalate يقلل من استجابة الشحوم للتأكسد . وشحم من هذا النوع يحافظ على تماسكه consistency إلى درجة حرارة 150°م . وعند زيادة درجة الحرارة فوق هذه النقطة إلى 225°م يتولد تماسكاً أكثر .

من بين المكثفات المتداولة السيليكا وأسود الاستيلين والطين المحسن . وفي حالة استعمال مكثفات الطين ، يستفاد من التبادل الأيوني حيث يحل محل كاتيون الصوديوم Sodium Cation الأمين الثلاثي أو كاتيون ثلاثي . لذلك تغطي جزيئات الطين الغروانية بطبقة من الجذور الهيدروكربونية والتي تساعد على تماسك مكونات الشحم الدهنية .

الأسئلة

- 1- عرف معامل الاحتكاك .
- 2- أشرح عمل المادة المزيّنة .
- 3- هل تمنع المادة المزيّنة من حدوث البري ؟
- 4- ما هي فوائد استعمال دهن التزييت في السيارات والباصات ؟
- 5- ما هو البترول الخام المختزل ؟
- 6- ما هو الدور الذي يلعبه الفينول في صناعة دهن التزييت ؟
- 7- ما هو الرافينات Raffinate ؟
- 8- أذكر أسماء أربعة مذيبات لاستخلاص المواد الاسفلتية أو المركبات العطرية .
- 9- أذكر الخطوات اللازمة لتحضير الدهن الخالي من الشمع من المنتج المنقى بالإذابة Raffinate .
- 10- أكتب الصيغ الكيميائية لثلاث من مذيبات الشمع .
- 11- ما هي الفائدة المتوخاة من المعاملة بالهيدروجين ؟
- 12- عرف ما يلي : اللزوجة المطلقة ، أس . يو . اس ، سنيتستوك ، ومعامل اللزوجة .
- 13- أذكر فحوصات السيطرة التي تجرى على دهونات التزييت .
- 14- ما هو الفرق بين التزييت المائعي والتزييت الرقيق .
- 15- أذكر الغرض من إضافة المواد التالية للدهن .



- 16- ما هو الدهن القابل للزوبان Soluble Oil ؟
 17- عرف الجل التكمسوتروبي ؟
 18- ما هو نوع الدهن المفضل استعماله في المعدات التالية :

- التراكتورات المزنجرة .
- الاسطوانات الدوارة في الأفران المجففة .
- المسننات البطيئة الحركة وذات الضغط العالي .

19- وضح التركيب العام لمواد التزييت التالية :

بولي استر ، بولي كليكول ، مانع سليكون .

- 20- أذكر خاصية جيدة لكل من المزييتات في السؤال (19) .
 21- ما هي المواد الممكن استعمالها لأغراض التزييت الجاف الدائمي .
 22- إذا كانت درجة لزوجة أحد الدهونات تساوي لزوجة كل من الدهونات النافيثينة والبرافينية القياسية بدرجة حرارة 210 ف ودرجات اللزوجة بدرجة حرارة 100 ف هي 320 اس ، يو ، اس 430 اس ، يو ، اس 260 ، اس ، يو ، اس على التوالي .
 23- ما هو معامل اللزوجة الدهن ؟

الباب السادس

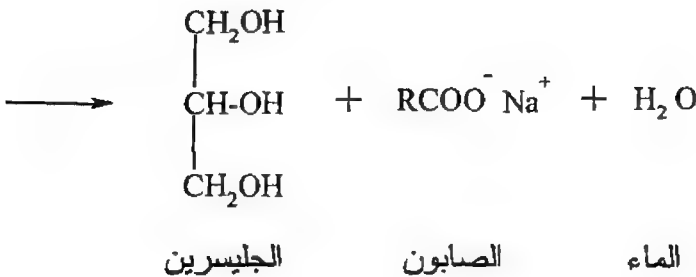
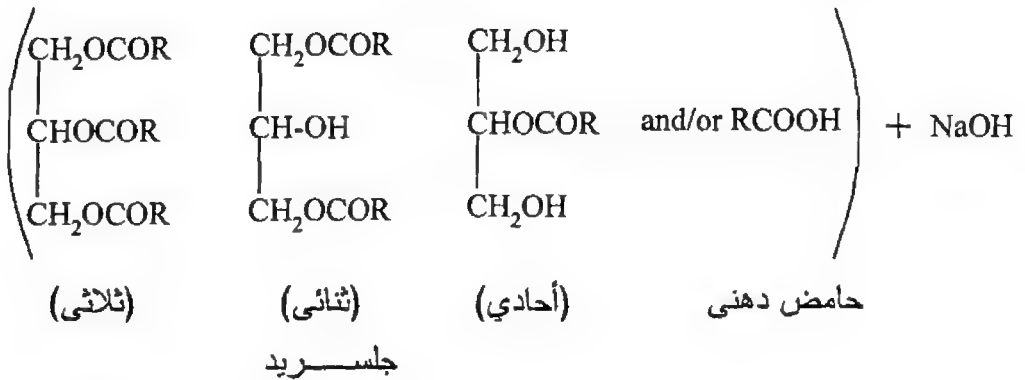
صناعة الصابون

الباب السادس

صناعة الصابون

مقدمة :

يحضر الصابون من خلال عملية التصبين للأحماض الدهنية أو جلسريدات الأحماض الدهنية . فكما هو معلوم فإن الدهون والزيوت حيوانية كانت أو نباتية فهي عبارة عن خليط من ثلاثي وثنائي وأحادي جلسريدات الأحماض الدهنية المختلفة بجانب نسبة من الحامض الدهني وبتصبن هذه المركبات ينتج الصابون .



والدهون الطبيعية كمصدر للصابون تعرف على أنها استرات للأحماض الدهنية المختلفة مع الجليسرول . فالدهون الحيوانية عبارة عن

جلسريدات حمض الاستيريك $C_{18}H_{36}O_2$ والبلمتيك $C_{16}H_{32}O_2$ والاوليك $C_{18}H_{34}O_2$. والزيوت والشحوم النباتية مثل زيت النخيل وزيت جوز الهند عبارة عن جلسريدات حمض الكبرليك $C_8H_{16}O_2$ وحمض اللوريك $C_{12}H_{24}O_2$ وحمض الميرستيك $C_{14}H_{28}O_2$ مع حمض البلمتيك والاوليك .
ويوجد العديد من الأحماض الدهنية الأخرى مثل الاراشيديك $C_{20}H_{40}O_2$ والجنوسيريك $C_{24}H_{48}O_2$ وشائعة الوجود فى الزيوت والدهون ولكن بنسب بسيطة . ونظراً لتنوع الأحماض الدهنية واحتمالات التباديل والتوافيق فى ترتيبها داخل جزئي الجلسريد فإنه يوجد عدد كبير من الزيوت والدهون .

وتعتمد خواص الصابون إلى حد كبير على نوع الدهن المستخدم فى صناعته . فالدهون التى تحتوى على نسبة مرتفعة من حمض اللوريك والميرستيك تعطى صابون سريع الذوبان فى الماء البارد وفير الرغوة ولا يترسب . والصابون المصنوع من زيت الزيتون وزيت القطن وزيت الصويا وزيت الذرة والتى تحتوى على نسبة مرتفعة من الأحماض الدهنية غير المشبعة يذوب فى الماء البارد .

والصابون المصنوع من زيت النخيل . والشحوم الحيوانية الأخرى والتى تحتوى على نسبة مرتفعة من الأحماض الدهنية ذات السلاسل الكربونية الطويلة والغير مشبعة يكون أكثر تنظيفاً عند درجات حرارة مرتفعة أكبر من 80°م . ومن أكثر القواعد استخداماً لإنتاج الصابون هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ويستخدم (البوتاس) هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) فى إنتاج أنواع من الصابون يستخدم فى الماء العسر . ولا تستخدم كربونات الصوديوم لتقوم بعملية تصبن الدهون وقد تستخدم فى عملية تصبن الأحماض الدهنية أو كمادة مائية عند تحضير صابون الغسيل . والمادة القاعدية المستخدمة فى

صناعة الصابون يجب أن تكون خالية من أيونات الحديد والعناصر الثقيلة الأخرى والتي قد تحدث تغيراً في اللون وتقلل من مقاومة الصابون للتأكسد والتفتت .

خطوات صناعة الصابون

وتمر صناعة الصابون بخطوتين أساسيتين هما:

أولاً : التحلل المائي للشحوم :

ويقصد بالتحلل المائي للشحوم تفكك الجلسريدات إلى أحماض دهنية وجليسرول باستخدام الماء . ولكون الماء لا يختلط بالزيت والدهون عند درجات الحرارة العادية فلا بد من رفع درجة الحرارة إلى حوالي 200-300°م . ويفيد استخدام مادة حافزة في الإسراع من هذا التفاعل .

أ- طريقة الأتوكليف :

وفيها يتم تسخين خليط من الدهون والماء والعامل الحفاز في إناء مغلق عند درجة حرارة 140-180°م وتستمر عملية التسخين من 5-10 ساعات حيث يتحلل من 85-90% بعدها ينقل الخليط إلى تنكات حتى يفصل إلى طبقتين . الطبقة العليا عبارة عن الحامض الدهني وبعض من الدهون الغير متحللة والطبقة السفلى عبارة عن الجيسرول ذائب في الماء . العامل الحفاز المستخدمة في هذه الطريقة هو أكسيد الزنك أو أكسيد الماغنسيوم أو الكالسيوم .

ب- الطريقة المستمرة :

وفيها يتم دفع الدهون من أسفل مفاعل مصنوع من الفولاذ الغير قابل للصدأ ويدفع الماء من أعلى المفاعل . وترفع درجة الحرارة بالتبادل

الحراري فيحدث التحلل المائي للدهون ويجمع الجليسرين من أسفل المفاعل بطريقة مستمرة .

ج- طريقة توتشل :

وفيها يتم تفاعل الدهن مع 1-5% حمض الكبريتيك عند درجة 100°م وضغط 1 جو ولمدة 10-40 ساعة في وجود سلفونات البنزين أو النفثالين مع حمض الاوليك أو الاستيريك كعامل حفاز .

فصل الجليسرين :

ويتم فصل الجليسرين من المحلول المائي المتخلف من صناعة الصابون بإتباع الخطوات الآتية :

- 1- ترسيب أى صابون ذائب بتحويله إلى ملح الألومنيوم غير ذائب يتفاعل مع الزيادة مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً راسب من هيدروكسيد الألومنيوم .
- 2- التخلص من هيدروكسيد الصوديوم الزائدة بإضافة حامض مناسب .
- 3- ترشيح الناتج تحت ضغط للتخلص من الشوائب الصلبة .
- 4- تبخير الرشيح لحوالي 80% جليسرين من أجل التركيز وترسيب الأملاح الذائبة .
- 5- إزالة اللون والتنقية بالتبادل الأيوني .

ثانياً : معادلة الأحماض الدهنية :

ولتحضير الصابون تضاف المادة القاعدية في محلولها المائي إلى المادة الدهنية أو الحامض الدهني الناتج من أولاً وترفع درجة الحرارة مع

التقليب حتى الحصول على عجينة متماسكة ويكون المحلول المائي لا يتعكر بالتبريد بعدها يوقف التفاعل ويبرد المزيج وتضاف كمية معلومة من ملح الطعام فى محلول مائي ويستمر التسخين لفترة صغيرة . وبإضافة ملح الطعام ينفصل المزيج إلى طبقة عليا عبارة عن كتلة الصابون وهى الأقل كثافة وطبقة سفلى عبارة عن محلول مائي للجليسرين مع بعض الشوائب والأملاح. يقشط الصابون ويغسل بإمرار تيار من بخار الماء للتخلص من الجليسرين والشوائب الأخرى ثم يعامل الناتج حسب نوعية الصابون المطلوب .

وتعتمد فكرة التنظيف للصابون على خفض التوتر السطحي للماء من خلال جزيئه الذي يحتوى على رأس مستقطبة محبة للماء وزيل من سلسلة هيدروكربونية غير مستقطبة كارهة للماء . فعند إذابة الصابون فى الماء تنتشر جزيئاته ومع زيادة التركيز تكون جزيئات الصابون ما يشبه الدوائر الصغيرة بأن تصف الجزيئات بحيث تكون أطرافها الغير محبة للماء الداخلة ورؤوسها المحبة للماء للخارج .

وعند وجود الأوساخ لا تذوب فى الماء مثل المواد الدهنية والهيدروكربونية فإنها تدخل فى هذه الدوائر وتصبح ذائبة فى الماء . ويسهل خفض الصابون للتوتر السطحي للماء عملية اختراق وتخلل ألياف النسيج المغسول وتعمل الحركة الميكانيكية والتقليب على سرعة وتسهيل تجزيئه الأوساخ وفصلها عن النسيج . وعند استخدام ماء عسر يحتوى على أيونات الكالسيوم والماغنسيوم يكون الصابون أملاح غير ذائبة معهم ترنو إلى السطح وتلتصق بجدار إناء الغسيل ونحتاج عندئذ إلى كميات إضافية من الصابون لمعادلة هذه الأملاح المسببة لعسر الماء .

طرق تصنيع الصابون :

أ- الطريقة الباردة :

وتستخدم هذه الطريقة للدهون النقية حيث لا تتضمن غسيل للصابون للتخلص من الشوائب . وفيها يبقى كل الجلسرين المتحرر داخل عجينه الصابون وتستخدم هذه الطريقة مع الصابون المحضر من زيت جوز الهند وزيت النخيل . حيث تخلط الدهون مع محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة أعلى من درجة إنصهار الدهون . ويراعي فيها استخدام كمية أقل من الكمية المحسوبة بواسطة قيمة التصبن لضمان عدم وجود زيادة من هيدروكسيد الصوديوم . وبمجرد الخلط والتقليب تتكون عجينة متجانسة تصب فوراً في قوالب مبردة وعادة ما يصاحب عملية التصبن ارتفاع في درجة الحرارة وتحفظ القوالب عند درجة 30°م . وعلى الرغم من أن عملية التصبن تستغرق ساعات قليلة إلا أن القوالب لابد أن تبقى عدة أيام لتجف وتتجمد .

وتنزع بعد ذلك جوانب القالب ثم يقطع الصابون باستخدام سلك معدني ومن مزايا هذه الطريقة رخص كلفة التجهيزات وسرعة عملية التصنيع وتوفير الطاقة . ولكون الجلسرين لا ينفصل من هذه الطريقة وهو ذو قيمة اقتصادية فإن كميات قليلة فقط من الصابون تحضر بهذه الطريقة ويمكن تتبع هذا التفاعل بتعيين كمية هيدروكسيد الصوديوم المتبقي من التفاعل . ويكون التفاعل أسرع في حالة استخدام (البوتاس) هيدروكسيد البوتاسيوم .

الجدير بالذكر أن حوالي 15% من الدهون غير المتصبنه تبقى ذائبة في الصابون وتكون عبارة عن أحادي وثنائي الجليسيريد لأحماض دهنية صغيرة السلسلة الكربونية تقبل الذوبان في الماء .

ب- طريقة شبه الغليان :

وفيها يتم تحضير الصابون بنفس الطريقة الباردة غير أن درجة تسخين الدهون ترتفع لتصل إلى 70-80°م وفي وجود كمية من القلونية . وبمجرد إضافة هيدروكسيد الصوديوم يتم التقليب عند درجة لا تقل عن 70°م ويمكن معادلة الأ زيادة من هيدروكسيد الصوديوم بإضافة كمية محسوبة من أحماض دهنية .

ويضاف حوالي 0.05% كلوريد صوديوم أو بوتاسيوم لتقليل لزوجة الصابون قبل صبه في القوالب . ويمكن أيضاً إضافة المواد المائلة إلى الصابون مثل كربونات الصوديوم وسليكات الصوديوم لتقليل الرغوة . وبمجرد الحصول على عجينة متجانسة تترك العجينة لمدة ساعة عند نفس درجة الحرارة بعدها تقلب العجينة مرة أخرى وتصب في القوالب .

ج- طريقة الغليان :

وتختلف هذه الطريقة عن الطريقتين السابقتين في أن الجليسرين يتم فصله كمنتج ثانوي لذا أصبحت هذه الطريقة يحضر بها معظم أنواع الصابون وفي هذه الطريقة يتم إدخال الدهون إلى المفاعل مع محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم 7% بعدها يمرر تيار من البخار ثم يضاف محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج وحتى إنتهاء عملية التصبن ثم يضاف محلول ملح الطعام ليساعد على فصل الصابون وطفوه على السطح .

د- الطريقة المستمرة :

وفيها يتم إدخال الدهون ومحلول 50% هيدروكسيد الصوديوم و20% كلوريد الصوديوم والماء إلى مفاعل سخن ويسحب بمضخة إلى مفاعل مجاورة يعمل تحت ضغط وحتى تمام 98% من عملية التصبن .

وهذا التفاعل باعث للحرارة ودورة الحرارة هنا أنها تعمل على ذوبان الصابون في محلول التصبن . وبعدها يسحب إلى مقلب بارد ويخفض الضغط لتفصل العجينة إلى الصابون والماء المحتوى على الجليسرين .

ويتم فصل الصابون وسحب الماء المحتوى على الجليسرين إلى وحدة فصل الجليسرين ويضخ الصابون ليغسل بغرض فصل الشوائب منه ويميز هذه الطريقة أنها تعمل بطريقة مستمرة أوتوماتيكياً وينتج عنها صابون ذات مواصفات موحدة بعيداً عن الاختلافات التي قد تنشأ في الطرق الأخرى . ويمكن فيها فصل الجليسرين من الصابون فضلاً عن أنها تصلح لجميع أنواع المواد الدهنية .

أنواع الصابون :

أ- صابون الحمام :

تستخدم الأنواع الجيدة فقط من الزيوت والشحوم لإنتاج صابون الحمام وينتج على صور وأشكال متعددة وبأسعار تتناسب مع جودتها ونوعية العطور المضافة إليها . ويراعى فيه أن لا تزيد نسبة المادة القاعدية عن 0.3% وألا تزيد نسبة الدهون عن 1% وألا تزيد نسبة ملح الطعام عن 0.1% لتجنب التهاب الجلد وتهيجه أو تفتت الصابون .

ويحضر من الصابون النقي بعد تجفيفه وتحويله إلى حبيبات أو رقائق ويضاف إليه الروائح والألوان ويمرر خلال عجانات للتأكد من تمام تجانسها ثم يسحب ليصب إلى قوالب تقطع إلى قطع وتغلف بعد تجفيفها فى أفران خاصة .

ب- صابون الغسيل :

ويستخدم فى المنازل للغسيل اليدوي للملابس وأواني الطهي وترتفع فيه نسبة الأحماض الدهنية وتستخدم الأنواع الرئيسية من الدهون فى إنتاجه . وقد استبدل بالصابون السائل والمنظفات الصناعية وبودرة الصابون .

ج- بودرة الصابون :

كانت تحضر سابقاً بطحن الجاف أو فرمه وتحضر الآن بدفع محلول الصابون تحت ضغط من خلال ثقب صغير داخل غرفة مسخنة فيتبخر الماء ويبقى الصابون على صورة بودرة ناعمة ويمكن التحكم فى درجة الرطوبة وحجم الحبيبات بالتحكم فى درجة الحرارة وقطر الثقب الذي يندفع من خلاله محلول الصابون .

وبعد الحصول على بودرة الصابون تنقى بالنخل لاستبعاد الحبيبات الكبيرة ويضاف القطر المناسب وتخلط بمواد مألثة مثل كربونات الصوديوم بغرض خفض التكلفة . ويميز بودرة الصابون عن قطع الصابون زيادة مساحة السطح لنفس الوزن مما يساعد على سرعة ذوبان الصابون وبالتالي قدرته على التنظيف .

د- رقائق الصابون :

يحضر الصابون أولاً من الأنواع الجيدة من شحوم الحيوان ثم تصب عجينه الصابون على عجانه ذات خمسة درفيلات والتي تعمل على تجانس الصابون وتحويله إلى شريحة رقيقة جافة تكسر إلى رقائق مربعة أو مستطيلة وتصلح الرقائق لغسيل الصوف والحريير والأنسجة المصنوعة من خيوط

صناعية وبالمقارنة لصابون القطع فإن رقائق الصابون تعطي مساحة سطح أكبر لنفس الوزن وبالتالي تذوب أسرع .

هـ- الصابون الطبي :

يحضر من الأنواع الجيدة من صابون الحمام بعد إضافة مواد قاتلة للميكروبات والجراثيم بغرض وقاية الجلد وتطهيره أو علاج بعض العدوى الجلدية . ومن أشهر هذه الأنواع ذلك الصابون المضاف إليه 5% فينول أو كريسول ولكن بسبب الرائحة وتتفوق على الفينول في قدرتها على قتل الميكروبات والجراثيم مثل البارامثوكسي فينول والباراكلوروميثيلين والهكاكلوروفين وعلى الرغم من أن الصابون يقلل من قدرة هذه المواد على قتل الميكروبات إلا أن نسبة 2% فقط من إحداها يكفي لتطهير الجلد . وتوجد بعض المواد الأخرى التي لها تأثير علاجي ويمكن إضافتها إلى الصابون مثل حمض البكريك وزيت اللوز وحمض السلسليك .

المنظفات الصناعية Detergents :

بعد ازدياد الطلب على الصابون وعدم كفاية الموارد الطبيعية من الشحوم الحيوانية والنباتية لمتطلبات هذه الصناعة والصناعات الأخرى . وبالإضافة إلى ضعف كفاءة الصابون وترسبه في المحاليل الحمضية والماء العسر وعجزه في إزالة بعض الملوثات . فقد أصبح من الضروري استحداث مواد تنظيف أخرى تحل محل الصابون وتعمل على تسهيل اختراق الماء وتغلغله داخل الأوساخ وتطويقها وحملها بعيداً عن السطوح المتسخة إلى الوسط المائي وبقائها هناك . وكان أول إنتاج لمنظف صناعي في عام 1932م .

وتتكون المنظفات من خلطة كبيرة من مواد مختلفة عن تلك المستخدمة في صناعة الصابون ولكل مادة دور في عملية التنظيف .

1- المواد الخافضة للتوتر السطحي للماء (Surfactants) :

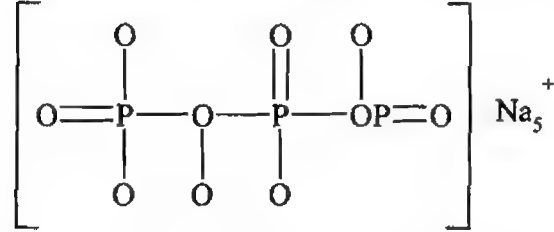
وهي تشبه جزئي الصابون في كونها تتكون من طرف غير مستقطب من سلسلة هيدروكربونية قد يكون حلقة البنزين جزء منها وعادة ما تحتوي على 8-10 ذرة كربون ، أما طرفها المستقطب المحب للماء فيكون واحد مما يأتي :

- أ- أنيوني Anionic مثل السلفونات SO_3^- والكبريتات SO_4^- .
- ب- كاتيوني Cationic مثل الأمينات $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.
- ج- ثنائي التآين Zwitterionic مثل الأحماض الأمينية $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{COO}^-$.
- د- شبه مستقطب Semipolar مثل أكسيد الأمين $\text{O} \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3$.
- هـ- لا أيوني Non-ionic مثل الكحولات الاثيرية العالية $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n(\text{OH})-\text{O}-$.

ومن أكثر خافضات التوتر السطحي استخداماً في خلطات المنظفات الصناعية ذلك المخفض الأيوني (سلفونات الكيل البنزين) Alkyl Benzene Sulfonat او (ABS) ويتم تحضير من سلفنة الكيالات البنزين باستخدام حمض الكبريتيك المركز ومعالجة الناتج بهيدروكسيد الصوديوم .

2- المنشطات Builders :

وتعمل على رفع كفاءة المادة الخافضة للتوتر السطحي . من أمثلتها
الثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم Sodium Tri Poly Phosphate أو
(STPP) وصيغته الكيميائية $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ورمزه الكيميائي .



ومن أهم وظائف المنشطات حجز أيونات العسرة (Mg^{+2} , Ca^{2+})
وبذلك تفسح المجال للمادة الخافضة للتوتر السطحي للقيام بعملية التنظيف .
هذا بجانب دورها في منع عودة الأوساخ إلى النسيج وجعل وسط الغسيل
قاعدياً مما ينشط من عملية التنظيف . ويعتبر اختيار المنشط الفوسفاتي
المناسب العامل الأول المسؤول عن نجاح المنظف الصناعي .

3- منظمات الرغوة Suds Regulators:

وتعمل أحياناً على تثبيت الرغوة Suds stabilizers أو حجب الرغوة
Suds suppressors وليس لها تركيب كيميائي مشترك ويعتمد اختيارها على
طبيعة المادة الخافضة للتوتر السطحي . ومن أمثلة مثبتات الرغوة اميدات
حامض اللوريك مع سلفونات الكيل بنزين ومن أمثلة محجبات الرغوة
الأحماض الدهنية ذات السلاسل الطويلة مع مخفضات التوتر السطحي
اللاأيونية .

4- الإضافات Additives :

وتعمل الإضافات على اختلاف أنواعها على إضافة صفات مرغوبة أو تحسين صفات موجودة لأغراض المنافسة في الأسواق . ومن أمثلة الإضافات:

أ- سليكات الصوديوم :

وتعمل على منع تآكل الأسطح المعدنية ولها فعل تنشيطي .

ب- كاربوكسي مثيل سيللوز :

ويعمل على منع إعادة التصاق الأوساخ بالنسيج .

ج- صبغات باعثة للإشعاع :

وتعمل على زيادة بريق الألوان .

د- ألوان وروائح :

وتعمل على تحسين الشكل والرائحة لجذب المشتري.

الأسئلة

- 1- أشرح بالمعادلات تفاعل تحضير الصابون ؟
- 2- تمر صناعة الصابون بخطوتين أساسيتين فأذكرهما مع الشرح والتحليل.
- 3- تكلم عن خطوات فصل الجلسرين .
- 4- أشرح بالتفصيل كيف يمكن معادلة الأحماض الدهنية .
- 5- وضح بالشرح طرق تصنيع الصابون .
- 6- أذكر الأنواع المختلفة للصابون .

الباب السابع

صناعة الحديد والصلب

الباب السابع

صناعة الحديد والصلب

Iron and Steel Manufacture

ومن خواص الحديد النقي أنه قابل للطرق والسحب ، كما من خواصه المهمة أنه قابل لاكتساب المغناطيسية في الدرجات العادية ولكن يصعب مغنطته عندما يكون ساخناً ، وعند درجة حرارة 790 مئوية يفقد مغناطيسيته. ينصهر الحديد النقي عند درجة حرارة 1535 مئوية ويغلي عند درجة حرارة 2750 مئوية ، والكثافة النوعية للحديد النقي 7.86 جم/سم³ . والوزن الذري للحديد 55.847 .

يوجد فلز الحديد في ثلاث أشكال مختلفة وهي كالآتي :

ألفا - حديد ، جاما - حديد ، دلتا - حديد .

كيميائياً يعبر الحديد نشاطاً جداً حيث يتحد مع الهالوجينات مثل الكلور والفلور والبروم واليود كما أنه يتحد مع الكبريت والفوسفور والكربون والسيليكون . كما يحل الحديد محل هيدروجين معظم الأحماض المختلفة . كما يحترق الحديد في الأكسجين مكوناً Fe_3O_4 .

خامات الحديد :

ولأن الحديد مثله مثل باقي العناصر الفلزية فإنه لا يوجد في حالته العنصرية ومن أهم الخامات الطبيعية للحديد هي :

1- الهيماتيت (Haematite) أو أكسيد الحديد الأحمر Fe_2O_3 :

ويحتوى على نسبة 30%-60% من الحديد كما يحتوى خام الهيماتيت على نسبة عالية من السيليكا التى تعمل على خفض جودة الخام .

2- الماجنتيت (Magnetite) :

أو أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 وهو ما يطلق عليه أكسيد الحديد الأسود ويحتوى على نسبة من 45% إلى 70% من الحديد وله خاصية جذب برادة الحديد .

3- الليمونيت (Limonite) :

أو أكسيد الحديد المائي $2Fe_2O_3.3H_2O$ ولونه أصفر بني ويحتوى على نسبة 18% - 50% من الحديد وغالباً ما يوجد مختلطاً بالمنجنيز .

4- السبدرت (Sidrite) :

أو كربونات الحديدوز ويحتوى على 20%-40% من الحديد .

5- بيريت الحديد (Pyrite) :

أو كبريتيد الحديد FeS_2 ولونه أصفر باهت لاحتوائه على نسبة كبيرة من الكبريت .

ومن أهم الخامات المستخدمة فى صناعة الحديد هى الهيماتيت والماجنيتيت على الرغم من وجود بعض الشوائب فى هذه الخامات مثل السيليكا (SiO_2) والفوسفور والكربون والمنجنيز والكبريت .

تجهيز خامات الحديد :

(1) إعداد الخام لتحسين خواصه الفيزيائية والميكانيكية :

أ- عمليات التجنيس Homogenization :

والمقصود هنا بعمليات التجانس ، كل عمليات مزج وخلط للخامات المختلفة بغرض الإقلال من التفاوت في خواصها وبهذا المفهوم البسيط ، نلاحظ أن هذه العملية تتكرر مع تعدد مراحل معالجة الخامات ، فتتم في أحواض خامات التصدير بالمناجم ، وفي خلال عمليات نقل الخامات من المناجم إلى الكسارات ثم إلى المصانع ، وكما تجرى خلال عمليات التكسير والتشوين بالمناجم أو المصانع ، ويتم عملية التجنيس ، التي تتم في أحواض تشوين الخامات بالمصانع أهم هذه جميعاً ، حيث تؤدي طبقاً لنظام محدد ودقيق .

ب- عمليات التكسير Crushing :

وهذه العملية تجرى على الخام بعد استخراجه بصفة عامة ، ذلك أن أحجام الخام الناتج ، تكون في العادة كبيرة لا تتاسب عمليات الصهر ، وعليه تجرى عملية التكسير هذه بهدف الوصول إلى الحجم الملائم ، هذا إذا كانت الخامات المتعامل معها متناسقة التركيب ، أو غنية بالمعدن .

ج- عمليات الطحن Grinding :

لقد أوضحت الأبحاث العلمية أن هناك حجماً أمثل لحبيبات الخام ، يؤثر تأثيراً مباشراً على جودة الخليط الصناعي المنتج وخواصه ، ولذلك فمن اللازم أن تجرى عمليات طحن لهذه الخامات ، بهدف الحصول منها على هذه

الأحجام . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن غالبية عمليات تركيز الخام التي تعتمد أساساً على فصل الشوائب فيه مثل الفصل المغناطيسي .

وعمليات التعويم وغيرها ، تتطلب في بعض الأحيان أحجاماً غاية في الدقة ، حتى يمكن الاستفادة من التفاوت في الخواص الفيزيائية كالوزن ، والمغنطة ، والذوبان ، إلخ في عمليات الفصل بين المعدن والشوائب مما يستلزم طحنها طحناً دقيقاً .

د- عمليات تجميع النواع :

تنتج عن عمليات طحن الخام أو عمليات التركيز ، كذلك تتولد عن عمليات تنظيف غازات الأفران العالية ، كميات هائلة من الخام الناعم ، الذي لا يمكن استخدامه في الأفران العالية مباشرة ، ولكن لا يمكن إهمالها اقتصادياً ، ولذلك تخضع هذه الأحجام للمعالجة ، بغرض ربط وتجميع حبيباتها في أحجام أكبر تكون متماسكة ومتجانسة ، ولها الخواص اللازمة للخامات المشحونة بالأفران العالية .

وتجميع هذه الخامات الناعمة وربطها بعضها ببعض ، أما أن يكون نتيجة إضافة مواد رابطة ، دون أن تتعرض الخامات الناعمة ذاتها للانصهار ، وإما أن تنصهر هذه جزئياً بالحرارة ، فتتربط معاً نتيجة ذلك ، دون إضافة لمواد رابطة . ومن النوع الأول طرق التطويب ، والتكوير ، والتحبيب . ومن طرق النوع الثاني عمليات التليد .

(2) إعداد الخام لتحسين خواصه الكيميائية :

أ- التصنيف :

وتعتمد هذه الطريقة على اختلاف الكثافة ، والحجم ، والشكل لحبيبات المواد المطلوب تركيزها ، بمعنى استغلال كل المؤثرات التي تؤثر في مسار هذه الحبيبات في وسط سائل . وتجرى هذه العمليات بضغط السائل خلال طبقة من الخام ، ثم يسحب السائل بعد ذلك لتعود مكونات الطبقة إلى السكون مرة أخرى ، وهكذا فعند اندفاع السائل تسبح مكونات طبقة الخام في حمام مغلق ، بحيث ترتفع المكونات الثقيلة بقدر محدود ، أما الشوائب الخفيفة ، فترتفع مسافة أكبر ، ثم يسحب السائل ، فيحدث تدرج للحبيبات المكونة للطبقة حسب أوزانها ، أما الشوائب الخفيفة ، وخاصة المواد الطينية ، فيتم التخلص منها مع ارتفاع السائل فجأة في الحمام ، وحيث أن كمية السائل المدفوعة أكبر من حجم الحمام ، فإن الزيادة تتسرب إلى توصيلات جانبية ، حاملة معها هذه المواد الخفيفة . وبتكرار هذه العملية ، تتكون في الحمام طبقات من المكونات الثقيلة ، تنتقل بعدئذ إلى أماكن التخزين . وهي إما حبيبات صغيرة ذات كثافة عالية ، وإما حبيبات ذات وزن ثقيل . ولذا تجرى عليها بعد ذلك عمليات فصل بالمناخل أو الغرابيل الآلية أو باستخدام طاولات التركيز ليتم فصلها عن بعضها البعض ، وبالتالي يتم الحصول على الخام المركز .

ب- التركيز باستخدام التوتر السطحي :

وتعتمد هذه الطريقة على اختلاف حساسية التوتر السطحي للمعادن المختلفة وتطبق على الخامات المطحونة الناعمة جداً ، ولا تقتصر نتائجها

على فصل المعدن عن الخام ، بل تتعداها إلى فصل المعادن بعضها البعض ، ويكون ذلك كما يلي :

بإمرار فقاعات هوائية خلال سائل يحوى حبيبات من معادن مختلفة ، فإن ذرات هذه المعادن تعلق بالفقاعات ، وترتفع لتعوم على سطحه ، حيث يمكن تجميعها واستخلاص المعادن منها . ولما كانت الخواص السطحية لل خامات والمعادن تتفاوت فيما بينها تفاوتاً صغيراً جداً ، فهذا يجب تكبير هذا التفاوت ، ويتم ذلك باستخدام مركبات عضوية تسمى "المجمعات" وهى إما زيوت عضوية مثل الكيروسين ، أو الديزل أو زيت الوقود ، أو قواعد عضوية . ومن خواص هذه المجمعات ، أن تتأين فى المحلول المائية ، وعليه تتحد مع أيونات المعدن المراد فصله ، مكونه مركبات غير قابلة للذوبان فى المحلول ، تغطى سطح المعدن وتكسبه صفة التوتر السطحي للزيت المستخدم ، بمعنى تملكه لزاوية التصاق كبيرة مع الماء .

جـ- الفصل المغناطيسي :

تتميز بعض العناصر بخواصها المغناطيسية ، وبالتالي يستفاد صناعياً بهذه الخواص فى عمليات فصل المعادن عندما توجد بها شوائب ليست لها هذه الخاصية . وعليه فإذا تعرضت الحبيبات القابلة للمغنطة لمجال مغناطيسي ، فإنها تنفصل تاركة الشوائب المختلطة بها ، ويجرى ذلك بإمرار هذا الخليط على سير ناقل تحت مغناطيس قوى ، حيث تعلق الحبيبات القابلة للمغنطة بالمغناطيس ، وتنفصل عما دونها . ومن المعروف أنه كلما زادت مغناطيسية أحد المواد ، كلما أمكن تأثيرها بمجال مغناطيسي أضعف وعليه ، فبإضعاف قوة المغناطيس تباعاً من الشمال إلى اليمين ، تزداد مغناطيسية الفصل ، وبالتالي يمكن فصل المعادن كل عن الآخر . وفقاً لخاصيته المغناطيسية ،

ويمكن أيضاً استخدام هذه الطريقة ، فصل الحبيبات غير المغناطيسية حسب أحجامها (أو أوزانها) .

هـ- التخميص :

تعتبر عملية تخميص كربونات الحديد (السيدريت) لتخليصها من غاز ثاني أكسيد الكربون ، من عمليات تركيز الخام . وتتخلص هذه العملية في تسخين هذا النوع من الخام إلى درجة حرارة عالية ، دون درجة حرارة بدء إنصهار (ميوعته) مع السماح للكميات الكبيرة من الهواء بالمرور خلال طبقات الخام ، وقد يستخدم أحياناً هواء لافج . وعندما تصل درجة حرارة الخام إلى درجة الحرارة التي يساوي أو يزيد فيها الضغط الجزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون على الضغط المحيط ، يتصاعد الغاز ويتخلص منه . وبعملية حسابية بسيطة ، نجد أنه إذا تعرض خام السيدريت الذي يحوى 35% حديد لعملية التخميص ، وخلص من كل ما لديه من غاز ثاني أكسيد الكربون ، فإن نسبة الحديد ترتفع إلى 45% . وتستخدم عملية التخميص أيضاً لخامات بيريت الحديد ، حيث يمكن التخلص من نسبة كبيرة من الكبريت الذي بها .

استخلاص الحديد من خاماته :

الطريقة المستخدمة في استخلاص الحديد من خاماته تعتمد على اختزال أكاسيد الحديد بواسطة فحم الكوك . ويستخدم لهذا الغرض الفرن العالي (Blast furnace) .

وصف الفرن العالي :

يجب أن يحقق تصميم الفرن العالي بأجزائه المختلفة ، القيام بأداء وظيفته الأساسية والتي تتلخص فى استغلال مكونات شحن الفرن من الخام ، والحجر الجيري أو الدولوميت ، وفحم الكوك ، والإضافات الحديدية ، علاوة على الهواء اللائح الداخلى من قرب نهايته السفلى فى إنتاج الحديد الزهر والخبث اللذين يسحبان من فتحات خاصة من الجزء الأسفل للفرن ، بالإضافة إلى غاز الأفران وأتربة الغازات التى تتصاعد من أعلاه .

وتتعرض المشحونات خلال هبوطها بالفرن إلى العديد من التغيرات الكيميائية والفيزيائية ، فترتفع درجة حرارتها ويزداد حجمها فى الجزء العلوي من الفرن ، لتعود مرة أخرى فى قرب رحلتها داخله إلى الانكماش نتيجة انصهارها .

ويتكون الفرن فى شكله العام ، من مخروطين ناقصيين يتلاقيان بقاعدتيهما الكبيرتان يسميان "المخروط العلوي" و "المخروط السفلي" تبعاً لوصفهما بالفرن . وينتهي المخروط السفلي بقاعدته الصغيرة فى المكان الذى يتجمع فيه ناتج إنصهار المشحونات بأسفل الفرن ، والذي يسمى "بودقة الصهر" . والأفران العالية تعتبر من الوحدات الإنتاجية المستمرة التى لا يجوز إرباكها أو إعاقتها . ويعنى ذلك استمرار شحن الخامات ، وخروج الغازات وما تحمله من أتربة من أعلى الفرن ، وسحب الخبث والحديد على فترات زمنية منتظمة من أسفله . ومما يزيد من صعوبة التشغيل ، وبالتالي مما يحتم ضرورة التحكم الدقيق فيه ، أن العملية مغلقة ، حيث لا يمكن أن يشاهد بالعين ما يتم فى مراحلها المتوسطة وعليه يجب أن يجهز الفرن العالي بالعديد من أجهزة القياس والتحكم التى يمكن عن طريقها تتبع الخطوات المختلفة فى مراحل التشغيل .

بالإضافة إلى ما سبق ، فإن طبيعة العمل تقتضى أن يتعامل الفرن مع كميات ضخمة من المشحونات ومن المنتجات ويكفى أن نعلم أن الطحن الواحد من الحديد الزهر المنتج يحتاج فى المتوسط العادى إلى كميات من المواد الخام الآتية :

2 طن من الخام

0.7 طن من الحجر الجيري والذي يستخدم كمادة مخفضة لدرجة حرارة انصهار الحديدي (Fluxing Material) .

1 طن من الفحم بالإضافة إلى 4 أطنان من الهواء اللائح .

وينتج عن ذلك حوالي 6 أطنان من الغازات ، 0.7 طن من الخبث ، و 80 كجم من تراب الغازات ، وعليه نجد أن الفرن سعة 2000 طن يومياً (متوسط سعة الأفران حالياً) يتعامل مع 4000 طن من الخام و 1400 طن من الحجر الجيري ، 2000 طن من الفحم ، 6 ملايين متر مكعب من الهواء ، وينتج 9 ملايين متر مكعب من الغازات ، و 2000 طن من المعدن ، و 1400 طن من الخبث و 160 طناً من تراب الغازات .

وبجانب كل ذلك فإن بقية الوحدات المساعدة للفرن ، كأحواش تشوين الخامات ، وعنابر معالجة الخبث ، ومسخانات الهواء ، وصلالات الصب الإضافية ، ووحدات نفخ الهواء ، والورش الميكانيكية والكهربائية ، والمخازن اللازمة تشكل احتياجات كبيرة فى المكان ، وتحتاج إلى مساحات شاسعة ، مع حتمية توافر الترابط الداخلي فيما بينها .

التفاعلات الكيميائية فى الفرن العالي :

تتعرض المشحونات بالفرن العالي . إلى العديد من التغيرات الكيميائية خلال رحلتها من أعلى الفرن . وحتى الحصول عليها فى هيئة معدن أو خبث

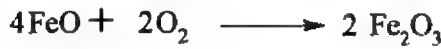
منهصر في أسفله . وكذا الحال لعامود غازات الأفران الصاعد . وهذه التغيرات تتولد نتيجة العديد من التفاعلات التي تتم وفقاً لأسس ونظريات علمية ثابتة .

ولفهم ما يحدث بالفرن من تفاعلات . نجد لزماً التعرض لشرح الأسس النظرية التي تتحكم في أهمها .

1- عند درجة حرارة بين 500°م - 1000°م تحدث عملية الإنحلال (Dissociation) الحراري لمركبات الكربونات مثل كربونات الحديدوز التي تتحول إلى أكسيد الحديدوز وثاني أكسيد الكربون .



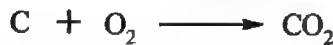
يتحول بعد ذلك أكسيد الحديدوز إلى أكسيد الحديديك بفعل الأكسدة .



أيضاً في نفس نطاق درجة الحرارة (500°C-1000°C) تتحول كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري) إلى أكسيد كالسيوم وثاني أكسيد الكربون .



2- باندفاع الهواء الساخن من الفتحات الهوائية الموجودة بأسفل الفرن يتكون غاز ثاني أكسيد الكربون نتيجة إتحاد كربون فحم الكوك مع أكسجين الهواء الجوي ثم يختزل ثاني أكسيد الكربون بواسطة الكربون المسخن لدرجة الإحمرار إلى أول أكسيد الكربون كلما ارتفع إلى أعلى الفرن طبقاً للأتي :



3- تختزل أكاسيد الحديد حسب قدرتها على الاستغناء عن الأكسجين المتحد بها وفي درجات الحرارة أعلى من 570°م ، على النحو التالي :

أكسيد حديدك - أكسيد الحديد المغناطيسي - أكسيد الحديدوز ، بمعنى أنه بتعريض هذه الأكاسيد للاختزال في درجات الحرارة أعلى من 570°م (بغاز أول أكسيد الكربون) فإنها تختزل على النحو التالي :

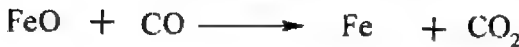
- يتحول أكسيد الحديدك إلى أكسيد الحديد المغناطيسي



- يختزل أكسيد الحديد المغناطيسي إلى أكسيد حديدوز .



- يتم اختزال أكسيد الحديدوز إلى حديد .



4- ينخفض الحديد الصلب المجزء تجزئياً (المختزل) إلى الجزء السفلي من الفرن تحت تأثير وزنه نظراً لزيادة كثافته النوعية حيث تبلغ درجة الحرارة في هذه المنطقة من الفرن حوالي 1200°م والتي هي كافية لإنصهار الحديد والذي يبدأ بدوره في امتصاص كميات من الكربون مكوناً مصهور الحديد الطفل (Pig Iron) الذي يتجمع في بئر الفرن لأسفل .

5- عند درجة حرارة حوالي 1000°م يتفاعل أكسيد الكالسيوم الناتج من تفكك لحجر الجيري مع الطفل والرمل (SiO_2) المختلط مع خام الحديد مكوناً خبث الحديد (Slag) .



يطفو الخبث المنصهر فوق سطح الحديد المنصهر لأنه أخف منه ويكون الخبث طبقة على سطح الحديد المنصهر تحميه من التأكسد . ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج من عملية اختزال أكاسيد الحديد إلى أعلى الفرن العالي حيث يتم اختزاله جزئياً بواسطة الكربون المسخن لدرجة الإحمرار إلى غاز أول أكسيد الكربون الذي يكون حوالي 25% من كمية الغازات المتصاعدة في أعلى الفرن وعلى ذلك فيمكن حرق هذه الغازات في أبراج معينة واستخدامها في تسخين الهواء قبل دفعة من أسفل الفرن العالي.

هذا ويمكن تحسين كفاءة وزيادة إنتاج الفرن العالي من الحديد الخام وذلك بخلط الهواء المدفوع من الفتحات الهوائية أسفل الفرن بغاز الأكسجين وفي هذه الحالة لا يحتاج الهواء إلى تسخين شديد قبل دفعه للفرن . ولقد وجد أن الأفران العالية التي تستخدم غاز الأكسجين يزيد مرة ونصف عن عائد الأفران التي تستخدم الهواء المسخن . كما أن استخدام الأكسجين يقلل من استهلاك فحم الكوك بنسبة 25% .

يتميز الحديد الناتج من الفرن العالي باحتوائه على حوالي 93% حديد ، 5% تقريباً كربون ونسبة قليلة من السليكون والمنجنيز والفوسفور والكبريت . ويحول هذا النوع من الحديد الخام إلى حديد زهري بصهر في أفران تشبه الأفران العالية بعد خلطه بكميات من الحديد الخردة ، فحم الكوك والحجر الجيري ويسخن الفرن بدفع تيار من الهواء المسخن لدرجات حرارة عالية من فتحات هوائية أسفل الفرن .

أنواع الحديد الزهر

1- الحديد الزهر الرمادي :

ويحصل عليه بتبريد الحديد المنصهر ببطء ، فينفصل معظم الكربون الذائب على هيئة جرافيت . وهذا النوع من الحديد يتميز بلونه الرمادي نظراً لوجود الجرافيت ولذا فإنه لين ناعم الملمس ، مقاومة للصدمات . ويستخدم هذا النوع من الحديد فى صناعة محركات الآلات الزراعية وأنابيب المياه .

2- الحديد الزهر الأبيض :

وفى هذا النوع من الحديد يترسب الكربون الذائب على هيئة كربيد الحديد (Fe_3C) أو ما يطلق عليه السيمنتيت وهذا النوع من الحديد شديد الصلابة هش ولا يتحمل الصدمات العالية ولذلك فإنه يستخدم فى صناعة أعمدة النور ، أنابيب المياه وقوائم المناضد . ومن الحديد الزهر الأبيض يمكن تحضير بعض أنواع الحديد والصلب التى تحتوى على نسبة أقل من الكربون واختفاء الشوائب الأخرى كالسيليكون ، الفوسفور ، والمنجنيز .

الحديد المطاوع Wrought Iron :

يعتبر الحديد المطاوع من أنقى صور الحديد حيث أنه يحتوى على نسبة قليلة جداً من الكربون لا تتعدى 0.2% كما أنه خال من السيليكون والفوسفور والكبريت كما يتميز بارتفاع درجة إنصهاره إلى حوالي 1500°م

بينما يمكن أن يلين بتسخينه عند درجة حرارة أقل وعلى ذلك فيمكن تشكيله بعملية السحب والطرق كما يمكن لحام قطعه بعضها ببعض .

ويمكن الحصول على الحديد المطاوع بصهر الحديد الزهر في أفران تسمى الأفران العاكسة مبطنة بطبقة من أكسيد الحديد Fe_2O_3 حيث يدفع تيار من الغازات الساخن على جوانب الفرن وسقفه ويغلب مصهور الحديد الزهر باستمرار للتأكد من ملائمته الدائمة لطبقة أكسيد الحديد . تتأكسد الشوائب في هذا الفرن . فيتأكسد الكربون إلى غاز ثاني أكسيد الكربون ويتأكسد الكبريت إلى غاز ثاني أكسيد الكبريت وتتصاعد هذه الغازات من الفرن . أما شوائب السيليكون والفوسفور فإنها تتحد مع أكسيد الحديد لتكوين خبث الحديد ويتحول الحديد النقي إلى عجينة لينة ولا ينصهر لارتفاع درجة إنصهاره ، ثم تؤخذ عجينة الحديد على هيئة كرات تعامل بمطارق بخارية خاصة للتخلص من الخبث وهذا النوع من الحديد يقاوم الصدأ بدرجة كبيرة ويستخدم في صناعة بعض أنواع المسامير والسلاسل والجنائز .

الحديد الصلب Steel Iron :

يمكن الحصول على الحديد الصلب من الحديد الخام الناتج من الفرن العالي بطريقة تعتمد على أكسدة الشوائب الموجودة بالحديد الخام .

طريقة بسمر Bessemer Process :

وهي الطريقة القديمة وفيها يدفع تيار من الهواء أو الأكسجين الساخن خلال الحديد الخام المنصهر داخل محول كبير يعرف باسم محول بسمر (Bessemer Converter) مصنوع من ألواح الحديد ومبطن من الداخل بطبقة من طول السليكا . ويمكنه احتواء من 40 إلى 50 طن من الحديد

الخام فى العملية الواحدة . والمحول يتركز على محور دوران أفقى يعطى له حرية الحركة الأفقية والرأسية . ويوجد فى قاع المحول حجرة للهواء ينفذ منها إلى داخل المحول مجموعة من الأنابيب الصغيرة يدفع خلالها الهواء ليقرب شحنة الحديد الخام المنصهر فيعمل على أكسدة الشوائب التى يحتوى عليها . وفى مقدمة الشوائب التى تتأكسد السيليكون والمنجنيز حيث يتحول إلى سيليكات أو فوسفات الكالسيوم أو المنجنيز مكونة خبثاً منصهراً من أعلى المحول .

ويتحول الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت الذى يتصاعد . أما الكربون فإنه يتحول إلى أكسيد الكربون الذى يشتعل بلهب أزرق عند فوهة المحول ويحترق لتكوين ثاني أكسيد الكربون .

وعندما يتم تحول الحديد إلى صلب . والذى يستدل عليه عندما يختفى لهب أول أكسيد الكربون - يدار المحول حول محوره لمنع دخول الهواء مع استمرار التسخين حتى يتم التخلص من جميع الشوائب .

وتحتاج هذه العملية داخل محول بسمر من 19 إلى 20 دقيقة يمكن بعد تفريغ محتوياته . وطريقة بسمر تعطى حديداً يحتوى على نسبة أقل من 0.3% كربون . وإذا لزم الأمر الحصول على صلب بنسب كربون أعلى فيمكن ذلك بطريقتين : أحدهما تعتمد على وقف تيار الهواء المندفع قبل تمام عملية احتراق الكربون . أما الثانية فتعتمد على إضافة كمية معينة من الحديد الزهر المحتوى على نسبة عالية من الكربون إلى منصهر الحديد الناتج داخل محول بسمر . ثم يدفع تيار من الهواء لفترة وجيزة تسمع بتقليب محتوياته المحول .

ويوجد عدة عيوب لطريقة بسمر منها فقد 10% من الحديد تقريباً من الحديد الكلي نتيجة لتأكسده إلى أكسيد حديد الذى ينتج مع الخبث بالإضافة إلى

أن الصلب الناتج يحتوى على كمية ذائبة من الخبث مما يقلل القيمة الفيزيائية للصلب الناتج .

ويستخدم الصلب الناتج بهذه الطريقة فى صناعة المسامير ، الأسلاك ، أعمدة الإضاءة ، حديد التسليح ، ولذلك حلت طريقة جديدة نسبياً وهى طريقة الفرن المفتوح .

أنواع الصلب :

يوجد خمسة أنواع أساسية من الصلب وهم كالآتي :

1- صلب الكربون Carbon Steel

ويشمل هذا النوع من الصلب أكثر من 90% من أنواع الصلب ، هذا النوع من الصلب يحتوى على نسب مختلفة من الكربون ، ويحتوى على نسبة من المنجنيز لا تزيد عن 0.6% ، كما يحتوى على نسبة من النحاس لا تزيد عن 0.6% ، كما يحتوى على نسبة من السليكون لا تزيد عن 0.6% . يستخدم هذا النوع من الصلب فى صناعة الماكينات ، وهياكل السيارات ، ومباني الصلب المعدنية ... الخ .

2- سبائك الصلب Alloy Steel

هذا النوع من الصلب يتميز بتركيبه خاصة ، حيث يحتوى على نسب من الفاناديوم ، والموليبيدينوم ، أو بعض العناصر الأخرى ، كما يحتوى على نسب من المنجنيز ، والسليكون ، والنحاس أكبر من النسب الموجودة فى صلب الكربون . يستخدم هذا النوع من الصلب فى صناعة تروس وأكسارات السيارات ، وبعض المعدات التى تتطلب مواصفات خاصة .

3- الصلب منخفض السبيكة عالي المتانة High-Strength Low Alloy Steel:

هذا النوع من الصلب يرمز له بالرمز HSLA ، ويعتبر من أحدث أنواع عائلة الصلب ، ويتميز بقلّة تكلفة إنتاجه عن إنتاج النوع السابق من سبائك الصلب ، حيث يحتوى على كميات أقل من المواد غالية الثمن المكونة للسبيكة.

وينتج هذا النوع للاستخدامات الخاصة ، حيث يتمتع بمواصفات صلابة عالية وخفة الوزن .

4- الصلب المقاوم للصدأ Stainless Steel :

ويحتوى هذا النوع من الصلب فى تركيبه على الكروم والنيكل ، وبعض العناصر الأخرى التى تعطيه بريقاً خاصاً وتجعله مقاوم للتآكل ، أيضاً تجعله مقاوم للأحماض والغازات . ويستخدم هذا النوع فى العديد من الأغراض ، مثل أنابيب وتكات البترول ، أيضاً فى تصنيع وحدات إنتاج الكيماويات ، والمركبات الفضائية ، والأجهزة والأدوات المنزلية ، وكثير من الاستخدامات الكثيرة .

5- صلب الأدوات Tool Steel :

ويحتوى هذا النوع فى تركيبته على التنجستين ، والموليبيدينوم ، وعناصر سبائكية أخرى ، لها القدرة على اكساب الصلب متانة وصلابة عالية ، أيضاً تكسب الصلب القدرة على المقاومة للتآكل مما يجعلها تستخدم فى آلات القطع.

الأسئلة

- 1- أذكر خامات الحديد ؟
- 2- أشرح العمليات التى تتم لإعداد الخام لتحسين خواصه الفيزيائية والميكانيكية ؟
- 3- أشرح العمليات التى تتم لتحسين خواص الخام الكيميائية ؟
- 4- بين مع الشرح الفرن العالي ؟
- 5- أذكر التفاعلات الكيميائية التى تحدث فى الفرن العالي ؟
- 6- تكلم بالتفصيل عن أنواع الحديد ؟
- 7- أذكر مع الشرح أنواع الصلب ؟

الباب الثامن

التآكل وصناعة الطلاء الواقية

الباب الثامن

صناعة التآكل و الطلاء الواقى

أولاً : التآكل :

يعرف التآكل بصورة عامة بأنه تلف أو تحطيم المعدن بصورة تدرجية نتيجة تفاعل كيميائي ، وقد يحدث التآكل بسبب التفاعل المباشر بين المعدن ومادة كيميائية ، مثلاً تفاعل غاز الكلور مع القصدير والماغنسيوم ، وكذلك التأكسد السريع لمعدن الكالسيوم والماغنسيوم بواسطة غاز الأكسجين فى درجات الحرارة الاعتيادية والمعادن الأخرى عند الدرجات الحرارية العالية ويسمى هذا النوع بالتآكل الجاف . وتحدث معظم حالات التآكل بفعل التفاعلات الكهروكيميائية مثلما تحدث فى الخلية الكهربائية ويسمى هذا النوع بالتآكل الرطب .

العوامل المسببة للتآكل :

يعتمد التآكل فى مداه على ما يلي :

1- خواص المعدن .

2- طبيعة المحيط المسبب للتآكل .

من الملاحظ بصورة عامة أن الخارصين والحديد يتآكلان بمعدلات أكبر مقارنة بمعدن النحاس . فتآكل الفولاذ وصفيحة الكروم بسبب الملح والوحد

ظاهرة واضحة يعرفها مالك السيارة . إن معالجة التآكل والحد منه لا يمكن أن يحدث إلا يعرف معرفة المبادئ الأساسية لطبيعة التآكل وميكانيكية (Mechanism) تفاعلاته .

العوامل المؤثرة على التآكل والتي لها علاقة بالمعدن :

- 1- الجهد الكهروكيميائي (Electrochemical Potential) لتأكسد المعادن .
- 2- وجود معدن أو مادة أخرى تعمل كقطب سالب .
- 3- فرط الجهد الكهروكيميائي (Overpotential) للمعدن .
- 4- نقاوة المعدن .
- 5- الحالة الفيزيائية للمعدن .
- 6- المساحة النسبية لسطح المعدن الذي يعمل كقطب موجب وكقطب سالب .
- 7- الحجم النسبي لذرات المعدن وأكسيد أو نتاج آخر لتفاعل التآكل .
- 8- قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل .

خواص المحيط المسبب للتآكل :

- 1- وجود الرطوبة .
- 2- الرقم الهيدروجيني للمحيط (pH) .
- 3- الأكسجين .
- 4- تركيز أيونات المعدن .
- 5- قابلية المحيط للتوصيل الكهربائي .
- 6- نوعية الايونات السالبة والموجبة الموجودة في المحيط .

7- درجة الحرارة .

8- وجود مانع التآكل أو عدمه (Corrosion Inhibitor) .

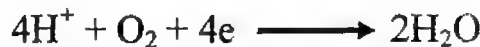
الجهد الكهروكيميائي لتأكسد المعدن :

لغرض فهم عمليات التآكل وكيفية السيطرة عليها يكون من الضروري فهم واستيعاب المبادئ الأساسية لموضوع الكيمياء الكهربائية . فقد عرفت سبيكة المونل وهى سبيكة أساسها النيكل بأنها تتميز بمقاومة جيدة للتآكل ، وعلى هذا الأساس فقد صنعت أبدان السفن من هيكل فولاذي مغطى بصفائح من هذه السبيكة شددت للهيكل بواسطة مسامير حديدية وكانت النتيجة تآكل هذه المسامير بشدة .

فى حالات عديدة يستعمل معدنين مختلفين لصنع أجهزة متنوعة . وهذا خطأ شائع حيث أنه يؤدي إلى حالة تآكل يتضرر فيها أحد المعدنين . فقد وصفت حالة تكونت فيها دائرة كهربائية بين معدن الألمنيوم والفولاذ المستخدم فى خرسانة مسلحة صبت فى وقت الشتاء وتحوى على كلوريد الكالسيوم الذي وفر فيما بعد توصيلاً كهربائياً بين المعدنين أدى إلى تآكل جلفاني (Galvanic Corrosion).

يلاحظ فى أحيان عديدة أن مصلح الأنابيب يستبدل بعض أنابيب الحديد بأنابيب من معدن النحاس ، وفى هذه الحالة يكون فرق الجهد الكهروكيميائي المسبب للتآكل بحدود 0.5 فولت . وفى أحيان أخرى يستعمل السمكري أنبوباً من النحاس للتهوية مع معدن الألمنيوم بدون وجود ما يعزل المعدنين عن بعضهما . وكثير من الأجزاء الصغيرة المصنعة حديثاً تباع وهى مصنوعة من ثلاث أو أربع أنواع من المعادن أو السبائك المختلفة فى طبيعة جهودها الكهروكيميائية .

إن درجة التآكل الناتجة بسبب تماس بين معدنين في محلول كيميائي يمكن توضيحها وتحديد القطب الموجب والقطب السالب باستخدام كاشف فروكسيل (Ferexyl) والذي هو خليط من خليط من محاليل فيري ساينيد البوتاسيوم ($K_3Fe(CN)_6$ Potassium Ferricyanide) والفينولفثالين (Phenolphthalein). توضع أسلاك من هذين المعدنين واحدة فوق الأخرى على شكل علامة (+) في وعاء وتغطى بمحلول أجار (Agar) بتركيز 3% يحتوي على كلوريد الصوديوم وكاشف التآكل. فعندما يحدث التآكل فإن ايونات المعدن التي تترك موقعها الموجب سوف تتفاعل مع الفيري ساينيد البوتاسيوم لتكوين راسب أبيض في حالة كونها أيونات الماغنيسيوم أو الخارصين أو الألمنيوم، وراسب أزرق عميق في حالة أيونات الحديد وأحمر غامق في حالة أيونات النحاس الثنائية. أما عند منطقة القطب السالب فإن ايونات الهيدروجين (H^+) أو (OH_3^+) فإنها تستلم الإلكترونات وتتحول إلى غاز الهيدروجين تاركة خلفها زيادة في ايونات الهيدروكسيل (OH^-). وفي حالة وجود الأكسجين تتولد هذه الزيادة عند القطب السالب نتيجة للتفاعل:



ففي كلتا الحالتين أن الزيادة في كمية (OH) تجعل مادة الفينولفثالين تتلون بلون بنفسجي مبينة أن المعدن كان سالبا .

تأثير فرق الجهد الكهروكيميائي (Overvoltage) :

عندما يوضع معدن الخارصين في حامض الكبريتيك ذي تركيز قياسي فإنه يتآكل ونتيجة لذلك تتولد طبقة من فقاعات غاز الهيدروجين على سطح المعدن. أن سرعة التآكل هذه بطيئة بالرغم من فعالية معدن

الخاصين وموقعه فى السلسلة الكهروكيميائية أن السبب فى ذلك يعود إلى فرق الجهد العالي (حوالي 0.7 فولت لتوليد غاز الهيدروجين على سطح الخاصين) حيث يؤدي إلى تقليل الجهد أو القوة الدافعة لحدوث التآكل . من ناحية أخرى لو أضيفت قطرة من محلول كبريتات النحاس إلى الحامض فإن التفاعل يصبح أسرع بكثير ، ويعود ذلك إلى أن النحاس يترسب على سطح الخاصين مكوناً نقاط سالبة تتميز بفرق الجهد لتوليد غاز الهيدروجين عليها بحدود 0.33 فولت . كذلك الأمر لو أضيفت قطرة من محلول كلوريد البلاتينيك حيث أن النقاط السالبة المتكونة على سطح الخاصين تتميز بفرط للجهد أقل وبحدود 0.2 فولت . يستنتج من كل ذلك أن النقصان فى فرط الجهد يؤدي إلى إسراع عملية التآكل .

التآكل ونقاوة المعدن :

تبين لنا أن دقائق النحاس والبلاتين المترسب على سطح الخاصين أدت إلى زيادة التآكل حيث أنها أصبحت النواة لقطب سالب مكونة ما يسمى بالخلايا الجلفانية (Galvanic Cells) الدقيقة . كذلك الأمر عند احتواء الخاصين على شوائب من معدن الرصاص والحديد أو الكربون .

أن هذه الشوائب تؤدي إلى ظهور الخلايا الكهروكيميائية فى المناطق المجاورة لها مسببة ما يدعى بالفعل الموضعي (Local action) الذي يسبب تآكل الخاصين فى هذه المناطق .

إن سرعة التآكل هذه تزداد كلما ازدادت كمية هذه الشوائب وأن ذوبان المعدن يؤدي إلى ظاهرة التآكل التنفري (Pitting Corrosion) وأن المعادن النقية جداً يمكن اعتبارها قليلة التآكل إلى حد كبير . كما إن تأثير الشوائب يعتمد على عوامل أخرى إضافة إلى الجهود الكهروكيميائية النسبية .

فالشوائب التي تتواجد في السبائك بشكل محلول صلب متجانس لا تؤدي إلى خلايا الفعل الموضعي . مثال على ذلك قطعة من الخارصين مملغمة بطبقة من الزئبق تتآكل أبطأ بكثير من النموذج أصلاً وذلك لأن فرط الجهد عال بالنسبة لتوليد غاز الهيدروجين على سطح الزئبق ولكن أيضاً بسبب الرصاص (الموجود كشائبة رئيسية في معدن الخارصين) الذي تحول أيضاً إلى ملغم يغطي بقية الشوائب .

تتكون السبائك من بنية حبيبية (Grain Structure) تحتوي على بلورات (Crystals) ذات جهود كهروكيميائية مختلفة عن القالب الأم مما يؤدي إلى التآكل . فمثلاً سبيكة النحاس الأصفر التي تحتوي على 20% أو أكثر من الخارصين تفقد قسماً من الخارصين نتيجة لاختلاف الجهود الكهروكيميائية للبلورات فيها . كذلك الأمر بخصوص اللحيم من مادة الفولاذ الذي لا يصدأ حيث أنه نتيجة التسخين الموضعي يتغير تركيب الفولاذ فيتكون كاربيد الكروم وفولاذ اوستينيتي (Austenitic Steel) فقيرة بمادة الكروم مما يؤدي ذلك إلى إضعاف قوة الربط اللحيم بسبب تآكل الفولاذ الاوستينيتي بين الحبيبات .

الحالة الفيزيائية للمعدن :

تؤثر حالة المعدن الفيزيائية على سرعة التآكل حيث أن قابلية ذوبان الحبيبات الصغيرة تزيد على قريناتها الكبيرة . وفي حالة تكون بلورات المعدن ذات أبعاد غراونية (Colloidal) فإن قابلية ذوبانها تزيد بعدة مرات ، أيضاً أن تكييف البلورات على سطح المعدن له تأثير على التآكل فقد وجد أن سرعة تآكل معدن النحاس تتغير عند السطوح المختلفة لبلورة المعدن النقي.

المعادن تحت الإجهاد الميكانيكي (Metals Under Stress) :

إن المناطق المجهدة ميكانيكياً ، حتى في المعدن النقي ، تصبح قطباً موجباً في عملية التآكل حيث أن الإجهاد الميكانيكي يسبب التآكل والانشطار في عدد من السبائك ، وبصورة خاصة النحاس الأصفر من نوع الفا والحديد وسبائك الألمنيوم في محاليل معينة . في دراسة حديثة على الفولاذ الذي لا يصدأ استخدام فيها الميكروسكوب الإلكتروني لوحظ تكون لويحات (Platelets) لأكسيد الكروم عند المنطقة المجهدة ميكانيكياً بينما لم يحدث التآكل في المناطق التي خلت من الإجهاد .

إن الجهد الميكانيكي الدوري كالذي يحدث عند الاهتزازات (Shaking) والنقر (Tapping) ولوي المعدن (Flexing) تؤدي جميعها إلى ذلك النوع من التآكل الذي يسمى تآكل الإجهاد (Corrosion Fatigue) فالضربات المتكررة والمتتالية على ترس التعشق (Meshing Gear) يؤدي إلى جهود كهربائية مختلفة ، وإذا حدث أن احتوى الدهن على كميات قليلة من الالكتروليت ، فإن ذلك يؤدي إلى تآكل ملموس وقد لوحظ أن مادة أكسيد الخارصين عند إضافتها إلى الدهن تمنع هذا النوع من التآكل وذلك نتيجة ترسيب معدن الخارصين على سطوح الترس .

إن تأثير الإجهاد الفيزيائي يتبين غالباً عند استخدام قطعة معدنية مصنوعة حديثاً في ماكينة أو جهاز فيه قطع قديمة من نفس المعدن ولكنها استخدمت في الجهاز أو الماكينة لفترة كافية من الزمن تمكنت خلالها القطعة القديمة من الاسترخاء والتخلص من بعض الجهود الفيزيائية . وكذلك الأمر بالنسبة للسلاسل المستخدمة لتعليق جسر على أي نهر حيث لوحظ أن السلاسل الجديدة تآكلت بصورة أسرع من السلاسل القديمة . أن هذه الظاهرة

لاتعنى بالضرورة أن المعدن الجديد مصنوع بشكل أسوأ من صنعه فى الماضي .

إن حساسية المعدن المجهد للتآكل تساعد على التعرف على مكائن السيارات المسروقة والتعرف أيضاً على الأسلحة المسروقة التى حذفت أرقامها بسبب بردها أو حكها . أن الفولاذ عند الخطوط التى حذفت أرقامها بالبرد أو الحك بقى مجهداً مما جعله قطب موجب مقارنة مع بقية سطح المعدن والتآكل عد الحديد المجهد يساعد فى كشف الأرقام وذلك عن طريق تلامسها مع ورقة نشاف مشبعة بمحلول الكتروليتي وكاشف الفروكسل . وبطريقة مماثلة يكن مقارنة نوعية نماذج مختلفة لصفحة القصدير حيث يمكن معرفة الثقوب الصغيرة فى غطاء القصدير لوحدة سطحية وذلك عن طريق النقاط الزرقاء التى تظهر على ورقة الكاشف المضغوطة على هذا الغطاء القصديري .

إن الجهود الميكانيكية المتبقية فى المعدن يمكن التخلص منها بتلدين (Annealing) المعدن عند درجات حرارية مناسبة لفترة زمنية من 30 إلى 60 دقيقة . إن هذه الدرجات الحرارية يمكن أ، تكون حوالي 204°م بالنسبة لسبائك الماغنسيوم والنحاس الأصفر وحوالي 732°م إلى 871°م للفولاذ الذي لا يصدأ .

تأثير المساحة النسبية لكل من القطب الموجب والقطب السالب :

إذا أخذت قطعتين من صفائح الفولاذ لهما نفس المساحة السطحية وربطتا بشكل منفصل أحدهما إلى صفيحة من النحاس لها نفس المساحة السطحية والأخرى إلى صفيحة من النحاس ذات مساحة سطحية أكبر بكثير من صفيحة الفولاذ فإن الزوج الأخير سوف ينتج تياراً كهربائياً أكبر وبالتالي

فإن سرعة تآكل القطب الموجب للفولاذ تكون أكبر . وإذا كان الاستقطاب للقطب الموجب (الفولاذ) قليل جداً ويمكن إهماله وإن قابلية توصيل المحلول تبقى ثابتة فإن تآكل القطب الموجب يتناسب تناسباً طردياً مع المساحة السطحية للقطب السالب .

إن تأثير المساحة النسبية يمكن توضيحه بالتآكل السريع عندما تنكشف مساحة صغيرة من معدن الحديد المغطى بالقصدير . وتآكل مسامير الحديد التي تستخدم لربط الأجزاء المصنوعة من النحاس يكون شديداً وبتعجيل عال نتيجة المساحة الكبيرة للأقطاب السالبة مقارنة مع الأقطاب الموجبة للحديد . إن تيار التآكل الكهربائي هو نفسه عند القطب الموجب والقطب السالب إلا أن كثافة التيار عند الأقطاب الموجبة الصغيرة هي أكبر بكثير . وبتعبير آخر فإن الطالب الكبير على الاكترونات من قبل المساحات الكبيرة للقطب السالب المصنوع من النحاس أو سبيكة المونل يجب مقابلتها بتكوين متزايد لأيونات الحديد والتي يجب أن تأتي من الأقطاب الموجبة الصغيرة .

وإذا أخذنا صفائح من الفولاذ وربطناها باستخدام مسامير من معدن النحاس في محيط يشجع التآكل فإن المسامير سوف تبقى غير متآكلة أو غير متضررة . على أية حال أن تآكل الحديد هو أكبر بقليل فيما لو كان معدن النحاس غير موجود ، ولكون نسبة مساحة القطب السالب إلى مساحة القطب الموجب هي أقل بكثير من واحد وهي في الواقع جزء صغير فسوف لا تسبب زيادة كبيرة في التآكل.

تأثير الحجم النسبي لذرة المعدن وجزيئه أكسيده :

من الناحية العملية تكتسب المعادن عند تعرضها للهواء طبقة من اكاسيدها لا يتعدى سمكها عدة وحدات من انجستروم (10^{-8} سم) .

يعتمد سمك هذه الطبقة على طبيعة المعدن ودرجة الحرارة ويتكون من أكسيد أو أكثر للمعدن . إذا كان الفراغ المشغول بذرة المعدن المتأكسدة أصغر من الفراغ المشغول بالذرات في بلورة المعدن فإن الطبقة سوف تكون مسامية تسمح بمرور الأكسجين وبالتالي فإنها لا توفر حماية ضد التآكل .

ومعدن المنجنيز بشكل خاص وكذلك معادن الأثرية القلوية (Athaline Earth Metals) والمعادن القلوية مثل (Ba, Li, Na, K, Ca) تكون أكاسيد ذات حجم أقل . في معظم الحالات يكون الحجم النوعي للأكسيد أكبر من الحجم النوعي لذرات المعدن ، بالنسبة لمعدن الألمنيوم نسبة حجم جزيئه أكسيده إلى حجم ذرة المعدن هي 1.24 . وبما أن أكسيد الألمنيوم ينمو في سمكه من طبقة أحادية الجزيئة فإن هذه الطبقة متماسكة وأن ايونات المعدن والأكسجين يجب أن تخرق هذه الطبقة لكي تستمر عملية الأكسدة . إذا فإن هذه الطبقة تكون واقية .

أن طبقات الأكاسيد السميكة أكبر أما بتسخينها لفترات طويلة أو بواسطة عوامل كيميائية مؤكسدة أو معالجتها بالطريقة الانودية (Anodizing) وفي هذه العملية يكون معدن الألمنيوم القطب الموجب في خلية الكتروليتية وأن المحيط المؤكسد يحول ايونات المعدن إلى أكسيده . إن الطبقات التي لا توصل الكهربائية والتي لا تحوى على ثقب يمكن الحصول عليها باستخدام أملاح البوريت (Borate) وأنها أقل سمك من الطبقات التي يتم الحصول عليها في حامض الكبريتيك .

وهناك معادن كثيرة تتميز بأن نسبة حجم جزيئة الأكسيد إلى حجم ذرة المعدن أكبر من تلك لمعدن الألمنيوم ، فنسبة الحجم النوعي 1.60 في حالة معدن النيكل و 2 بالنسبة لمعدن الكروم و 3.6 بالنسبة لمعدن التنجستين . لذا فإن يتوقع عند الدرجات الحرارية العالية أن سرعة التأكسد تكون في حدها

الأدنى بالنسبة لمعدن التنجستين وأنها أكبر بالنسبة لمعدن النيكل مقارنة بمعدن الكروم . أن التفاعل بين الحديد والأكسجين ذي طبيعة معقدة حيث أنواع مختلفة من الأكاسيد تتكون ويعتمد ذلك على درجة الحرارة ، فبعض الأكاسيد تكون محاليل صلبة ، مثال على ذلك Fe_3O_4 و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بينما $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و FeO هي أنواع أخرى من أكاسيد الحديد . هذه الأكاسيد في معظم الأحيان تحوى عدد أكبر من أيونات المعدن الذي يجعلها نصف موصلة للكهربائية وبالتالي يؤدي ذلك إلى تقليل القدرة الوقائية لهذه الطبقات . إن الطبقات السمكية التي تتكون عند درجات حرارية بحدود 550°C تعمل كقطب سالب يؤدي إلى زيادة تآكل الحديد الذي يتعرض لمحيطه الخارجي نتيجة الشقوق وإزاحة بعض هذه الطبقات .

قابلية ذوبان نتاج التآكل (Corrosion Product) :

إن قابلية ذوبان هذه الطبقات أو أية نتاج للتآكل هو عامل مهم فى التآكل الالكتروليتي . وهناك عدة أكاسيد غير قابلة للذوبان فى الماء . وفى حالات أخرى فإن التفاعل الكيميائي مع المحيط أو المحلول الالكتروليتي قد يؤدي إلى تكوين غير قابل للذوبان والذي يصبح غطاء واقياً . مثال على ذلك هو تكوين كبريتات الرصاص غير القابلة للذوبان والتي تحمي معدن الرصاص من التآكل بواسطة حامض الكبريتيك فى سبيكة تحتوى على الحديد و 14.5% سليكون و 3% موليبديوم حيث يتفاعل الموليبديوم مع الكلوريد ويكون نتاجاً خاملاً .

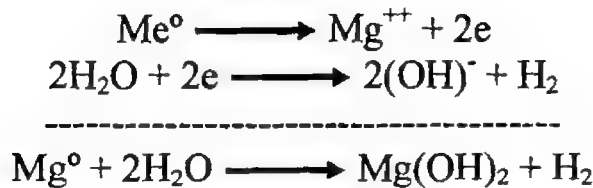
وإذا كان نتاج التفاعل قابلاً للذوبان فإن تآكل المعدن سوف يستمر . مثلاً حامض اللاكتيك (Lactic Acid) وهو حامض ضعيف جداً ويتكون من الحليب الحامض وحليب الزبدة ولكن مع ذلك فهو يسبب التآكل نظراً لأن

أملاح الحديد المتكونة ذات قابلية عالية للذوبان فيه . فالثقوب الصغيرة والشقوق المتكونة في طبقة القصدير التى تغطي معدن الحديد فى أنية الحليب تكون معرضة للتآكل نتيجة هذا العامل الإضافي .

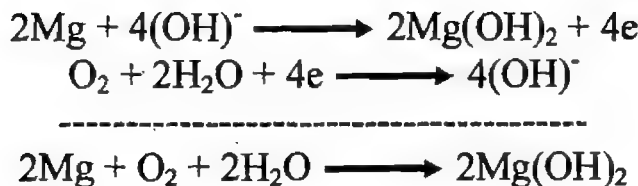
وجود الرطوبة :

أن التآكل الجوي لمعدن الحديد يحدث بشكل بطئ فى الهواء الجاف ولكن يكون أسرع عند وجود الرطوبة ، بينما أصبح حقيقة أن التآكل الذي نلاحظه هو بسبب التفاعل بين المعدن أو أكسيده مع الرطوبة نفسها ، إلا أنه فى معظم الحالات أن الرطوبة تعمل كمذيب للأكسجين من الهواء أو الغازات الأخرى والأملاح لتكوين المحيط الاكتروليتي لخلايا التآكل .

إن عناصر الماغنسيوم والخرصين والمنجنيز والالمنيوم والكروم والحديد تتآكل بتفاعلها مع الماء النقي حتى عند عدم وجود الأكسجين . مثال على ذلك :



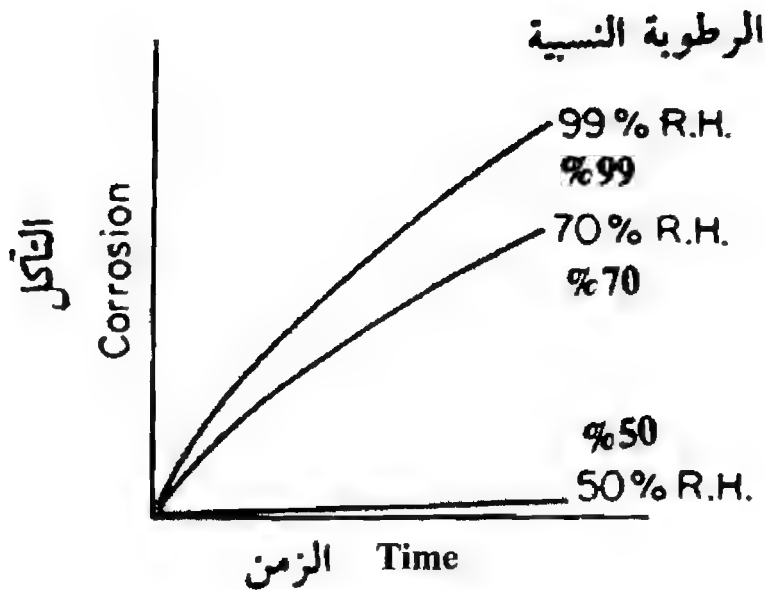
إن جهد هذه الخلية هو 1.85 فولت وفى الماء المشبع بالهواء يكون الجهد 3.06 فولت .



لقد وجد أن معدن الحديد النقي عند تسخينه إلى 400°م في محيط من الأكسجين الجاف أن سطحه يصبح مغطى بشعيرات دقيقة جداً من مادة Fe_2O_3 بقطر 10 إلى 15 ملى ميكرون أى (10)⁻⁶ ملم . وهذه الشعيرات من الأكسيد تنمو إلى 50 ميكرون أى 10⁻³ ملم . عندما يتفاعل الحديد مع بخار الماء فإن الأكسيد يكون طبقات رقيقة بحدود 10×10^{-6} ملم فى السمك و 3 ميكرون فى الطول ويتراوح عرضها من 0.03 إلى 0.8 ميكرون.

إن تآكل الحديد فى الهواء الجاف وعند درجات الحرارة العادية يكون بطيئاً عند رطوبة نسبية بين 60 إلى 90% يبدأ الصدأ بالتكوين وأن بقعة تعمل كمراكز للتآكل .

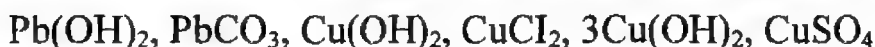
والصدأ ذو تركيب غرواني هلامي القوام وهو كتلة متشابكة من خيوط الأكسيد المائي (Hydrated Oxide) . عندما يكون الضغط النسبي عالياً فإن الماء يتكثف ويملأ الفراغات الشعرية . فإذا حدث وجود غازات تسبب التآكل امتصت من قبل الماء المتكثف تحت هذه الظروف يصبح من الواضح أنها تؤدي إلى زيادة التآكل . أن تأثير الرطوبة النسبية على تآكل الحديد فى الهواء الذي يحوى على مائة جزء فى المليون من ثاني أكسيد الكبريت مبينة فى الشكل التالي :



تأثير الرطوبة النسبية على التآكل الجوي للحديد

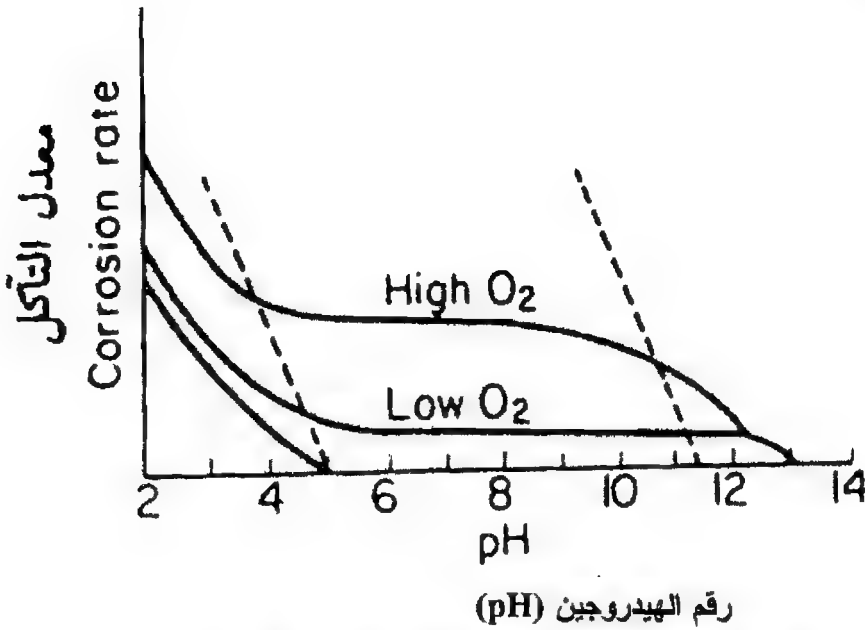
إن غاز ثاني أكسيد الكبريت من الغازات الحامضية التي تسبب التآكل. إما النيكل فعند وجود جزء في المليون من ثاني أكسيد الكبريت فإن يبدأ في التآكل عند رطوبة نسبية تساوي 70% . عند وجود الرطوبة فإن جزيئات صغيرة من الشوائب مثل الرماد المتطاير وبعض أنواع التراب تعمل كمراكز للتآكل .

وبعض هذه الجسيمات تتميز بسطوح نوعية عالية تؤدي إلى التصاق الغازات عليها أو أنها قد تكون خلايا تركيزية صغيرة جداً (Concentration Cells) . فالرطوبة العالية ووجود القطيرات لماء البحر والأملاح تؤدي إلى تآكل جوي أكثر في المناطق البحرية . أن ميل عدد من المعادن لتكوين أملاحها القاعدية ، مثال على ذلك :



تأثير الرقم الهيدروجيني للمحيط :

إن تركيز أيون الهيدروجين في الوسط المسبب للتآكل هو عامل مهم في عملية التآكل . فتآكل المعادن النشطة بواسطة الحوامض القوية معروف لدى الجميع إلا أن القيمة الحقيقية للرقم الهيدروجيني للمياه أو السوائل التي تكون في تماس مع الهياكل المعدنية أو الأنابيب أو الأجهزة لا تأخذ بعين الاعتبار بشكل ملموس . إن تآكل الحديد الخالية من الأكسجين يكون قليلاً حتى ينخفض الرقم الهيدروجيني للماء إلى أقل من خمسة كما موضح في الشكل التالي :



تأثير رقم الهيدروجين وتركيز الأكسجين على تآكل الحديد

إن سرعة التآكل عند وجود الأكسجين تكون أكبر بكثير مقارنة مع عدم وجوده . يتميز التآكل بسرعة ثابتة عملياً عند رقم هيدروجيني يتراوح من 4 أو 5 إلى 10 أو 12 وأن القيمة الحقيقية تعتمد على تركيز الأكسجين.

عند الرقم الهيدروجيني الذي يساوي 4 يتزايد معدل التآكل نتيجة تحول أيونات الحديدوز إلى الحديدك:



بواسطة الأكسجين المذاب ثم الاختزال لأيونات الحديدك عند القطب السالب .
في المحاليل التي تتميز برقم هيدروجيني أعلى فإن الزيادة في مجموعة الهيدروكسيل $(\text{OH})^-$ المتواجدة مع أيونات الحديدوز (Fe^{++}) تكون هيدروكسيد الحديدوز $\text{Fe}(\text{OH})_2$ والذي هو راسب جلاتيني يتأكسد ببطء إلى $\text{FeO}(\text{OH})$ أو الصدا.

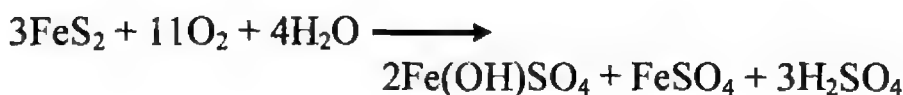
عند الأرقام الهيدروجينية العالية يتكون هيدروكسيد الحديدوز حال ظهور أيونات الحديدوز عند القطب الموجب مما يعيق الوصول إلى القطب الموجب فيؤدي إلى تقليل سرعة التآكل .

يتآكل الخارصين بصورة سريعة حتى في الأحماض الضعيفة ، مثل حامض الكربونيك ، المواد العضوية المخمرة تؤدي إلى نزع الخارصين من الأوعية المجلفنة (Galvanized) . وأن الحد الأدنى لتآكل الخارصين يحدث عند رقم هيدروجيني يساوي 1 . في المحاليل الأكثر قلوية يذوب المعدن . والقصدير يتآكل بسرعة عند رقم هيدروجيني أكبر من 8.5 . الألمنيوم والرصاص يذوبان في المحيطات القلوية . والألمنيوم يتميز بحد أدنى للتآكل عند رقم هيدروجيني يساوي تقريباً 5.5 .

لقد شوهد تآكل أنابيب الألمنيوم المستخدمة لتهوية مجففات الغسيل الاتوماتيكية المثبتة في حوائط من السمنت وأن أنابيب الرصاص أو الأسلاك المغطاة بالرصاص يجب عدم وضعها في مناطق يكثر فيها الرماد لأن رقمها

الهيدروجيني أعلى من الأرض المجاورة وأن الرصاص يذوب أو يتآكل في المحيط القلوي .

إن المياه الآتية من المناجم ومعظم الفضلات الصناعية هي حامضية . فالمجاري في مناجم الفحم المتروكة تحوى على كبريت وحامض الكبريتيك وهي مواد تعجل في تآكل الجسور والقوارب والسدود والأنابيب . أن الحامض يتكون من الأكسدة الرطبة لكبريتيد الحديد الأبيض (Marcasite) وهذا التفاعل يحدث كما مبين في المعادلة التالية :



وعليه يجب استخدام المضخات والأنابيب التي تقاوم التآكل الحامضي في معظم المناجم .

تأثير الأكسجين والخلايا التركيزية :

أن سرعة التآكل تزداد بزيادة كمية الأكسجين . بما أن طبقة الأكسيد تعتبر ذات طبيعة سالبة مقارنة مع سطح المعدن فإن زيادة كمية الأكسجين يمكن اعتبارها زيادة في مساحة القطب السالب . أيضاً فإن الاستقطاب بسبب اختزال أيونات الهيدروجين سوف يكون أقل عند وجود تراكيز عالية من الأكسجين . ولقد وضح سابقاً أن القوة الدافعة الكهربائية (Electromotive Force) تتكون عندما تكون نفس المادة في تماس مع محاليل ذات تراكيز مختلفة من أيونات المادة . وأن الاختلاف في تركيز الأكسجين (Differential Aeration) يؤدي إلى التآكل بتكوين هذا النوع من الخلايا التركيزية .

وإذا أخذنا طبقاً من الفولاذ وغطينا منتصفه بكمية من الرمل وعرض إلى الهواء فسوف نجد أن معظم التآكل يحدث في المنطقة المغطاة بالرمل . فالتآكل يحدث في معظم الحالات أسفل الفلّكة (Washer) المعدنية وفي مناطق تماس الأسلاك في المشبك المعدني .

أن تأثيراً مشابهاً يحدث عندما توضع قطرة كبيرة من محلول ملحي على سطح الحديد حيث أن التآكل يؤدي إلى تكوين دائرة من الصدا في وسط المنطقة المغطاة بالمحلول .

في مثل هذه الحالات يكون تركيز الأكسجين أقل من منتصف المنطقة المغطاة مقارنة مع تركيزه في المناطق المحيطة . أن ذلك يعود إلى بطء انتشار الأكسجين في قطرة المحلول من محيطها الخارجي إلى مركزها . وعلى هذا الأساس فإن المعدن يكون سالباً عند حافة القطرة حيث وجود كميات كبيرة من الأكسجين ويكون موجباً في المنطقة الوسطية التي قل فيها مقدار الأكسجين . فأيونات الحديدوز المنبعثة في المنطقة الوسطية التي قل فيها مقدار الأكسجين . فأيونات الحديدوز المنبعثة من القطب الموجب المتآكل تلتقي بأيونات الهيدروكسيل المنتشرة في المناطق السالبة لتكون هيدروكسيد الحديدوز الراسب وأن هذا الراسب يتحول تدريجياً إلى صدا $(FeO(OH))$ أو $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ وذلك بامتصاص الأكسجين الذائب في المحلول وأنه سوف يعيق انتشار الأكسجين إلى الأجزاء الموجبة فيعجل من تأكلها .

وإذا وضع معدن في تماس مع تراكيز مختلفة من أيوناته فإن هذا سوف يؤدي إلى تأكله عند مناطق التركيز المنخفض . لذا فإن نضوحاً صغير من الممكن أن يؤدي إلى تآكل شديد وذلك نتيجة تخفيف الالكتروليت ونقله إلى مناطق من الأنابيب بعيدة من نقطة النضوح الأصلية .

قابلية التوصيل الكهربائي لوسط التآكل :

يعتمد تيار التآكل الكهربائي على قابلية توصيل الوسط أو المحلول حيث يعتبر ذلك عاملاً مهماً في عملية تآكل الهياكل المدفونة . فالترربة الرملية الجافة لها مقاومة كهربائية عالية بينما الطين الرطب وفي مناطق المناجم تكون المقاومة أقل بكثير . كما يتميز ماء البحر بقابليته للتوصيل الكهربائي ويعتبر هذا عامل مهم في تسبب التآكل .

طبيعة الأيونات الموجبة والسالبة في وسط التآكل :

إن كلوريدات المعادن القلوية ومعادن الأتربة القلوية هي بشكل خاص مضرّة بمعادن وسبائك عديدة حيث أن أيون الكلوريد يحطم طبقة الأكسيد الواقية أو الغير فعالة على سطح المعدن ، بينما من ناحية أخرى نجد أن بعض الأيونات السالبة تكون نتاجاً غير ذائب بتفاعلها مع المعدن مما يؤدي إلى حمايته وهي بذلك تكون مانعة للتآكل (Corrosion Inhibiter) يتضح فعل المانع هذا عند إضافة سليكات الصوديوم لمنع الماء الأحمر لتقليل الصدأ. إن السليكات تكون جل السليكا (Silica Gel) ومركبات كيميائية قابلة للتصاق بالإضافة إلى نتاج التآكل تمنع أو تقلل من التآكل . وأن طبيعة الأيونات الموجبة تؤثر أيضاً على عملية التآكل . فوجود كميات أثر من أملاح النحاس أو أي معدن ثمين آخر في ماء المنجم يؤدي إلى تعجيل تآكل أنبوب الحديد .

فالحديد ومعادن عديدة أخرى تتآكل في أملاح الأمونيوم بسرعة أكبر مما في أملاح الصوديوم ذات تركيز مشابه . فبعض أنواع مانعات التآكل تعطى حماية لمعدن الحديد وفي نفس الوقت تزيد من تآكل الخارصين

والنحاس والنيكل لأنها تكون أيونات موجبة معقدة مع هذه المعادن ، أى تكون مركبات ذائبة مع هذه المعادن .

درجة حرارة وسط التآكل :

بصورة عامة يزداد التآكل بزيادة درجة الحرارة حيث يصبح الاستقطاب أقل بينما معدل انتشار المواد يكون أكبر . أن تقصف (انشطار) المعادن بواسطة الصودا الكاوية (Caustic Embrittlement) والذي هو نوع من التآكل بين حبيبات المعدن (Intergranular Corrosion) ويحدث مثلاً فقط عند الدرجات الحرارية العالية للمراجل البخارية ذات الضغط العالي.

فالمعدن الذي يتميز بالحماية الطبيعية نتيجة طبقة من الأكسيد غير الفعال يفقد هذه الحماية عند الدرجات الحرارية العالية . فالانتفاخات (Blistering) أو التقصف بواسطة الهيدروجين (Hydrogen Embrittlement) تزداد مع درجة الحرارة .

موانع التآكل (Corrosion Inhibitors) :

يمكن اعتبار مانع التآكل بأنه يعمل بشكل معاكس لفعل العامل المساعد الكيميائي . فهو يعرقل أو يوقف تفاعل التآكل . أن استخدام موانع التآكل هي إحدى الطرق لمعالجة عدد من مشاكل التآكل المختلفة .

إن هذه الموانع هي مركبات كيميائية عضوية ولا عضوية . فمعظم الموانع اللاعضوية مثل السليكات والكرومات والفوسفات والبيورات تحد من عملية التآكل وذلك بتأثيرها على القطب الموجب وأن استعمال بعضها لا

ينصح به فى ظروف معينة . فمثلاً الاستخدام غير الصحيح للكرومات قد يؤدي إلى تعجيل التآكل بدلاً من إيقافه .

فوجود استقطاب الهيدروجين تؤدي إضافة الكرومات أو أية مؤكسد آخر على قلة الاستقطاب وبالتالي زيادة تيار التآكل الكهربائي . أيضاً إذا كان المانع بكميات غير كافية لتكوين غطاء واق متكامل فوق القطب الموجب فإن المناطق الصغيرة المتبقية سوف تتآكل بسرعة متزايدة مؤيدة بذلك إلى تنقر المعدن .

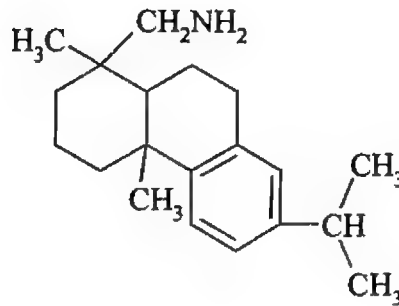
كما تستخدم نترات الصوديوم القاعدية لوحدها أو مع موانع لا عضوية أخرى كالفوسفات لحماية خطوط الأنابيب وناقلات المشتقات النفطية والكيميائية كذلك مادة بنزوات الصوديوم تستخدم لحمايته الفولاذ الطري .

أيضاً فإن الجير المطفأ $Ca(OH)_2$ يعمل كمانع للتآكل بتأثيره على القطب السالب بواسطة ترسيب كربونات الصوديوم من المياه التي تحوى على العسرة المؤقتة أو ثاني أكسيد الكربون الذائب . فالدقائق الغروانية لكربونات الصوديوم تكون فيها شحنة موجبة تؤدي إلى إنجذابها إلى مناطق القطب السالب حيث ترسبها يوقف أو يقلل التآكل .

إن موانع التآكل العضوية تعمل بطرق عديدة ومختلفة ، فالمواد الغروانية العضوية تكون طبقات واقية نتيجة التصاقها بسطح المعدن . المواد الكيميائية ذات الفعالية السطحية (Surface-Active Chemicals) التي تحتوى على مجاميع قطبية تعزز الانتشار والالتصاق المناسب بالسطح المعدني (وهي غير متآينة) ولكنها تكون غطاء على سطح المعدن . القواعد العضوية مثل الأمينات (Amines) والبريدين (Pyridine) والكوالينين (Quinoline) ومشتقاتها تكون أيونات موجبة تحتوى على مجاميع وجذور

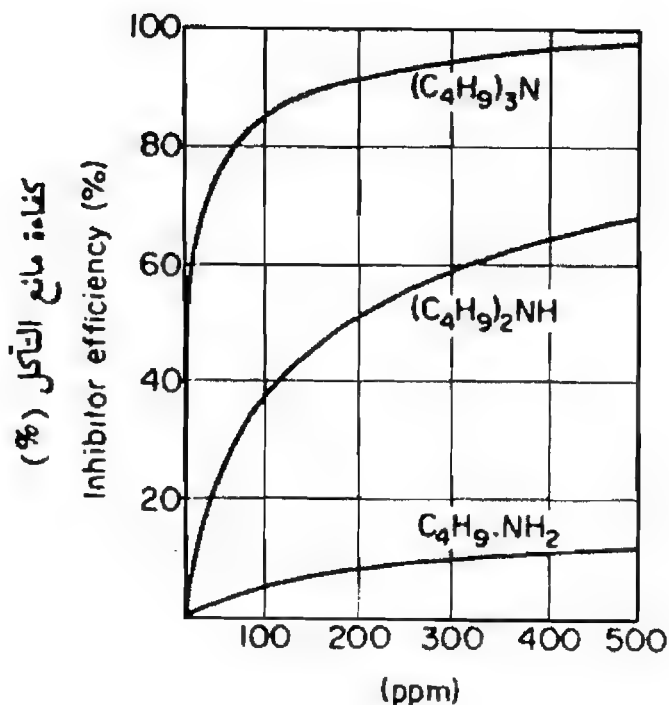
ذات طبيعة طاردة للماء (Hydrophobic) وأن هذه الأيونات الموجبة تربط نفسها من خلال ذرة النيتروجين إلى المناطق السالبة لسطح المعدن .
ولقد وجد أن كفاءة هذه الموانع يعتمد على عدد ومعيار الجذور الهيدروكربونية . فالأمينات الأميلي الأولية ($C_5H_{11}NH_2$) هى أفضل كمانعات للتآكل من الأمينات الاثيلي الأولية ($C_2H_5NH_2$) فالزيادة فى حماية المعدن التى يمكن الحصول عليها سبب زيادة عدد جذور الاكالي (Alkyl Radicals) موضحة فى الشكل التالي ، حيث أن أجزاء قليلة فى المليون من الأمينات الثلاثية تكفى للحصول على حماية تامة .

الأمينات ذات الأوزان الجزيئية العالية والمشتقة من الراتينج القلفونية (Rosin) كما موضح فى الشكل التالي هى موانع جيدة للتآكل .



Dehydroabietylamine

مانع تآكل أميني مشتق من الراتينجات القلفونية



التركيز : جزء في المليون

مقارنة بين أمينات البيوتولي الإحادي والثنائية والثلاثية

فالأملح التي تذوب في الزيوت النفطية مثل السترات ، والنافثينات والمشتقات الأخرى تستخدم كموانع للتآكل في عملية تنظيف المعدن بمغطس حامضي (Acid Picking) .

الملح المتكون نتيجة تفاعل أمين راتينج القلونية (Rosin Amine) مع خامس كلور الفينول (Pentachlorophenol) عندما يدخل في تركيب الغطاء المستخدم للأنابيب المدفونة يقاوم أو يمنع التآكل الحادث بسبب البكتريا في التربة .

المشتقات الأمينية الأخرى يمكن أن تفيد في استعمالات معينة ، فمركب (2-hydroxypropyl Amine Nitrite) هو مركب غير متآين يوصى باستخدامه لمنع تآكل أواني القصدير بواسطة أنواع الصابون السائل

والمعقمات الفينولية ومعقمات زيت الصنوبر (Pine) والمحاليل المركزة للعوامل التبايلية أو الترطيبية للأمونيوم الرباعية (Quaternary Ammonium) .

بعض الموانع العضوية هي عوامل ذات فعالية سطحية وطبيعة أيونية سالبة تحتوى على مجاميع قطبية مثل الكبريتيد وهيدروكبريتيد والكحول وبعض الحوامض فهي فى بعض الأحوال تعمل كمانع للأكسدة فتمنع تكوين البروكسيدات والـ (Peracids) المسببة للتآكل .

مانعات التآكل للطور البخاري (Vapour Phase Inhibitors) :

موانع التآكل للطور البخاري هي مواد تتبخر بسرعة وتكون طبقة واقية أو مانعة للتآكل . فهذه الموانع تستعمل لحماية خطوط بخار الماء عند وجود ثاني أكسيد الكربون أو حماية الفولاذ والحديد من التآكل نتيجة وجود الرطوبة وثاني أكسيد الكبريت .

وبعض الأجزاء المعدنية يمكن حمايتها من التآكل الجوي وذلك بلفها بنوع من الورق المشبع بمانع التآكل للطور البخاري، فبدلاً من تغطية المواد المعدنية بطبقة من الزيت أو الدهن الشحمي (Grease) تلف بغطاء مشبع بالمانع . فعند خزن الآلات الطائرات الاحتياطية يوضع فى كل اسطوانية من الآلة بعض البلورات لمانع التآكل للطور البخاري وذلك عن طريق فتحة الإشعال بالشرر (Sparking Plug) فيها .

أما الأقسام الخارجية للآلات فتلف بورقة مغطاة بنوع من اللدائن ذات المسامية المخفضة وتحتوى على مانع من موانع التآكل للطور البخاري التى استعملت وبنجاح .

السيطرة على التآكل :

فيما يلي ملخص لبعض الأسس العامة للسيطرة على التآكل استخلصت من البنود المذكورة سلفاً :

أولاً : إن اختيار المعدن يجب أن لا يعتمد فقط على كلفته وتركيبه وإنما أيضاً على خواصه الكيميائية والوسط الذي يستعمل فيه . فلغرض تقليل التآكل إلى الحد الأدنى يجب تخليص المعدن من الجهود الميكانيكية الموجودة فيه . وإذا كان المعدن نشطاً فيجب عزله من المعادن ذات الطبيعة السالبة . فعندما يتوجب تماس معدنين فإنه من الضروري أن يكون جهود أكسدتهما متقاربة أو متساوية قدر الإمكان . إن المساحة السطحية للمعدن الثمين الغير نشط يجب أن تكون أصغر من تلك للمعدن الموجب النشاط . يمكن تقليل فرصة تنق المعدن وذلك بوضع واقية على كلا المعدنين .

ثانياً : يجب عزل أو منع الرطوبة ، فالأجزاء المعدنية المخزونة والمحفوظة في لدائن منخفضة المسامية ومعها جل الألومينا أو السليكا تبقى محمية من التآكل لسنين عديدة . وفي حالة وجود رطوبة أو محلول الكتروليتي فيجب استخدام مانع للتآكل .

ثالثاً : يجب السيطرة على حموضة أو قاعدية وسط التآكل حيث أن كل معدن يتميز بحد أدنى للتآكل عند رقم هيدروجيني معين . فالحموضة العالية يمكن تقليلها بكلفة قليلة جداً وذلك بإضافة كربونات الكالسيوم (Limestone) أو الجير المطفأ $Ca(OH)_2$ إلا أنه في المياه الحامضية التي تحوى على حامض الكبريتيك تكون عملية التعادل بطيئة بسبب الذوبان البطئ لكبريتات الكالسيوم . إن رماد الصودا (Na_2CO_3) الأكثر غلاء يستخدم بشكل واسع ، إذا لم تكن السيطرة على الرقم

الهيدروجيني ذا نفع فيمكن تقليل التآكل باستخدام أغشية واقية أو خاملة ومعادن غير نشيطة .

رابعاً : عند تصميم الأجهزة المعدنية يجب تجنب التجميدات الحادة أو الإنحناءات أو صلات تراكب (Lap Joint) أو عوارض التني يمكن أن تؤدي إلى مناطق خاملة يتجمع فيها راسب (Sediment) أو قشور (Scale) .

إن مثل هذه الطريقة تتأثر بشكل أكبر بذلك النوع من التآكل التي تسببه الخلايا التركيبية .

ثانياً : الطلاء الواقى :

الطلاء الواقى أو الطبقات الواقية المستخدمة لحماية المعادن من التآكل لها أهمية تطبيقية فى موضوع التآكل والحد منه . تستخدم هذه الطبقات للوقاية من التآكل وذلك بطلي سطح المعدن لمنع الاتصال المباشر بينه وبين المحلول الالكتروليتي حيث يؤدي هذا إلى تقليل التآكل بشكل ملموس .

ولكي يحدث التآكل هناك أربعة عوامل أساسية وضرورية :

1- طبيعة القطب السالب

2- طبيعة القطب الموجب

3- طبيعة المحلول الالكتروليتي

4- قيمة الجهد الكهربائي للمعدن

أن استعمال الطلاء الواقى يحول دون تكوين خلية كهروكيميائية ومن ثم يمنع التآكل . ويعتبر الطلاء جيداً للحد من التآكل إذا توفرت فيه مقاومة

جيدة ليس فقط ضد الرطوبة ولكن أيضاً ضد القلويات والأملاح والأحماض
للاسباب التالية :

1. عند المناطق الموجبة للمعدن حيث انتشار ايونات الهيدروكسيل (OH^-) ،
تتحد هذه الأيونات مع ايونات الصوديوم الموجود في الماء لتكون محلول
ضعيف للصودا الكاوية (NaOH).

2. عند المناطق السالبة من المعدن حيث انتشار ايونات الهيدروجين (H^+)
تتكون حوامض ضعيفة .

3. يتكون الحامض الضعيف من اتحاد أيون الهيدروجين (H^+) بايونات
الكلوريد (Cl^-) لتكوين محلول ضعيف لحامض الهيدروكلوريك (HCl) .

لهذه الاسباب يجب أن يتصف الطلاء الواقى بمقاومة جيدة ضد
القلويات والحوامض . وفيما يلي نلخص بعض العوامل والأسباب التى تجعل
الطلاء جيداً فى مقاومته للتآكل :

أولاً : يجب أن يكون للطلاء مقاومة جيد ضد الأحماض والقلويات والأملاح
لأن هذه المواد موجودة فى الوسط الذى يسبب التآكل فمثلاً يمكن أن
يكون الوسط صناعياً . يحتوى على كميات قليلة من هذه المواد لتسبب
التآكل .

ثانياً : يجب أن يكون للطلاء مقاومة جيدة ضد الرطوبة والاشعة فوق
البنفسجية لأن الرطوبة العالية واشعة الشمس ذات تأثير ضار على هذه
الطبقات الواقية .

ثالثاً : يجب أن يتميز الطلاء بمعامل التصاق جيد بسطح المعدن حيث بدون
هذه الطبقة يكون الطلاء غير نافع للاستخدام .

رابعاً : سهولة استخدام هذه الطبقات الواقية لطلاء سطح المعدن .

خامساً : عند استخدام الطلاء يجب أن يكون سمكة على الأقل 1.5 مل وذلك عند جفافه .

سادساً : معدل سرعة جفاف الطلاء عالية حتى لا يتأثر بالرطوبة والملوثات الهوائية التي تقلل معامل الالتصاق عند امتصاصها من قبل الطلاء ويؤدي ذلك إلى تقليل مقاومته نظراً لعدم اكتمال عملية الإنضاج (Curing) . يفضل استخدام طبقتين أو أكثر من الطلاء لتقليل مساميته وزيادة مقاومته وتقليل كلفة استخدامه .

مثال لهذا النوع من الأنظمة الواقية غطاء متكون من طبقة أولية غنية بالخارصين (Zinc-rich Primer) تغطي بطبقة صمغية من الفينيل (Vinyl Group) أو مادة البوكس (Epoxy) وبسمك كلي بحدود 0.02 إلى 0.025 ملم . وإن تنظيف سطح المعدن وتحضيره لعملية الطلاء لفرض حمايته من التآكل يعتبر عاملاً أساسياً مهماً . الأغشية الواقية تتجزأ الحماية الأحسن عندما يكون سطح الفولاذ جافاً ويكون قد نظف بالسفع الرملي لإزالة الشوائب والقشور والصدأ ثم يتبع طلاء ذي سمك بحد أدنى يساوي 0.0125 ملم .

كيفية اختيار الطلاء الواقى :

توجد عدة طرق لاختيار الطلاء الواقى ولكن إذا كان الاختيار لغرض الحماية من التآكل والحد منه أو لتطبيقات صناعية فإن عملية الاختيار يجب أن تعتمد على الخواص الهامة التالية :

- 1- مقاومة التآكل .
- 2- حجم المحتوى الصلب أى مقدار المحتوى الصلب حجماً فى الطلاء السائل أصلاً .

- 3- سمك الطبقة لكل غطاء .
- 4- عدد الأغشية أو الطبقات للحماية المثلى .
- 5- الكلفة الإجمالية للجهد والمواد .
- 6- عمر الخدمة المتوقعة أى فترة الاستخدام (Service Life) .
- 7- كلفة القدم المربع لفترة سنة من الخدمة ، ويعتبر هذا أهم عامل فى اختيار الطلاء .

ويعتمد اختيار الطلاء المناسب وتحضيره بمواصفات معينة على الخبرة المكتسبة . بعض هذه الخبرة يمكن الحصول عليها من قابلية هذه الطبقات الواقية فى حماية المعادن تحت ظروف مختلفة . وتعتبر الطليقة الأولية (Primer) الأساس فى نظام استعمال الطلاء الواقى حيث أنها تفيد فى عدة أغراض . أن الطليقة الأولية والطليقة الفوقية (Topcoat) التى تليها يجب أن تكونا من نفس المصدر أو المنشأ حيث أن بعض أنواع الطليقة الأولية لا يتلائم مع أنواع أخرى من الطلاء الواقى . وفيما يلي بعض أنواع الطلاء الواقى والأكثر شيوعاً فى استعمال للحماية والحد من التآكل المعدني :

1- الطلاء بالزيت (Oil Coatings) :

تستعمل هذه الأنواع لطلاء الفولاذ المعرض للجو حيث يحتاج الفولاذ إلى تنظيف يدوي بواسطة فرشاة من السلك . تستخدم هذه الأنواع من الطلاء لأغراض الزينة حيث أن مقاومة قليلة ضد التآكل والمواد الكيميائية والتغطيس فى المحاليل والرطوبة العالية والخدش والاستعمال تحت الأرض . يستعمل هذا الطلاء فى الحالات التى لا تتوفر فيها طريقة مضبوطة لتحضير سطح المعدن .

2- الطلاء بالالكيد (Alkyed Coatings) :

تشبه في الكثير من خواصها الطلاء الزيتي حيث تستعمل في الوسط المعتدل مع عدم استعمالها في حالات التغطيس في المحاليل أو في وجود شوائب كيميائية . يجب استعمالها عندما لا تتوفر إمكانية الإعداد الأمثل لسطح المعدن.

3- الطلاء بالفينولات (Phenolic Coatings) :

تستعمل هذه الأنواع من الطلاء لحماية الهياكل الفولاذية المغطسة في الماء أو في وجود رطوبة عالية أو في وجود أبخرة كيميائية نفاذة . تحتاج بعض أغشية الفينولات المحسنة الصفات إلى عملية تجفيف بالحرارة وذلك لإكمال نضوجها (Baking for Curing) . تتميز هذه الأنواع بمقاومة كيميائية جيدة لذلك تستعمل لتبطين الخزانات مثلاً .

4- الطلاء بالأسفلت (Asphalt Coatings) :

تستعمل في حالات وجود أبخرة كيميائية أو مواد مسببة للتآكل فقط إذا لم يتعارض لونها الأسود مع الاستعمال ، أي في حالة عدم وجود اعتراض على لونها الأسود . ويجب عدم استعمالها عندما تكون في تماس مع زيوت أو مذيبات حيث تذيب هذه المواد الأسفلت . يستعمل الطلاء بالأسفلت بشكل واسع للحماية تحت سطح الأرض وأيضاً بالنسبة لتغطية سطوح المباني . وبوجه عام يكون الطلاء بسمك 1.6 ملم أو أكثر . توجد أربعة أنواع من الطلاء بالأسفلت وهي :

أ- الأسفلت مع مذيب .

- ب- مستحلب الأسفلت والماء .
- ج- اسفلت مع زيت لتكوين طلاء راتينجي صقيل .
- د- زفت يذاب قبل الاستعمال .

5- الطلاء بقار الفحم (Coal tar coatings) :

تستعمل بشكل مشابه للطلاء بالاسفلت ، وأنها متوفرة كمحلول زفت قار الفحم يحتوى على مادة حشو أو بدونها . وتستعمل أيضاً وهى حارة على طلبة أولية من قار الفحم . تتميز هذه الأنواع من الطلاء بأنها أقل مقاومة من أنواع الأسفلت بالنسبة للجو والحوامض .

6- طلاء البلمرة المشتركة

: (Acrylic and Styrene-Butadiene Copolymer) Coatings

إن هذه الأنواع متوفرة كمحلول أو مستحلبات . تستعمل المحاليل لحماية الفولاذ فى المناطق ذات معدل تآكل متوسط بينما تستعمل المستحلبات لأغراض طلاء الزينة الجيدة .

7- الطلاء بأستيرات الأيوكسى (Epoxy Ester Coatings) :

تستعمل هذه الأنواع لأغراض الصيانة العامة للأجهزة الصناعية وهى منافسة للأنواع الزيتية والالكيدات (Alkyds) . تتميز بحفظها الجيد للون وهى أفضل بقليل فى مقاومتها الكيميائية من الالكيدات (Alkyds) ولكنها تتكلس أسرع .

8- الطلاء بالمطاط الكلوري (Chlorinated Rubber Coatings) :

تتكون من المطاط المعالج بالكلور وملدنة بأنواع أخرى من الراتنجات والزيوت والالكيدات (Alkyds). تتميز هذه الأنواع بمقاومتها الجيدة للمواد الكيميائية والأحوال الجوية والمناخية.

9- الطلاء الغني بالخرصين (Zinc Rich Coatings) :

هذه الأنواع من الطلاء تكون مخضبة (Pigmented) بشكل كبير بمعدن الخرصين وتحمي المعدن بتكوين طبقة موصلة كهربائياً بحيث تصبح ميكانيكية عازلة. يقدم معدن الخرصين حماية جلفانية للفلوآز مما يؤدي إلى ذوبان الخرصين بدلاً منه (Sacrificial Protection). تكون سوائل حمل الدهان (Vehicle) أما عضوية أو لا عضوية.

أن قدرة الحماية لأنواع الطلاء الغنية بالخرصين تعتمد على سوائل حمل الدهان المستخدمة وهي المطاط المعالج بالكلور وراتنجات الأبوكسي (Epoxy Resin) والبولي فينيل (Polyvinyl) والبيوتورل (Butrual)، أو زيوت مجففة. أن درجة إنجاز الحماية تعتمد على مقاومة سائل حمل الدهان المستعمل.

10- الطلاء باليورثين (Urethane Coatings) :

تتميز هذه الأنواع من الطلاء باستعمالاتها المتنوعة والواسعة مقارنة مع أي نظام طلائى آخر، ولهذا فهي تعطي درجات مختلفة من الحماية ضد التآكل. هذا وتمتاز بمقاومة عالية ضد الخدش والصدمات. بعض أنواعها له مقاومة جيدة ضد التآكل والأنواع الأخرى ليست أفضل من أنواع الالكيدات (Alkyds).

11- الطلاء بالفينيلات (Vinyl Coatings) :

تستعمل هذه الأنواع في حالات التعرض للمواد الكيميائية والتغير في الماء . تستخدم أنواع الطلاء بالفينيلات لمقاومة التعرض لمواد كيميائية في الأجواء الكيميائية شديدة . هذا وأنها لا تحتاج إلى عامل مساعد لانضاجها وتستخدم لتكوين طبقات ذات سمك نحيف وسمك يزيد على 0.0125 ملم . إن أنواع طلاء الفينيل على شكل محلول لها مقاومة عالية ومتميزة ضد التآكل.

12- الطلاء بالابوكسي (Epoxy Coatings) :

هذا الطلاء ذو صفات متنوعة وله مقاومة عالية ومتميزة ضد التآكل وأيضاً فيه صفات اللدانة والصلابة والالتصاق الجيد بسطح المعدن ومحتوى عال من المواد الصلبة . وهذه الأنواع من الطلاء لها عامل مساعد أميني أو بولي أميني (Amine or Polyamide Catalyzed) . وهي تستعمل لطلاء السطوح التجارية للمعادن .

إن أنواع طلاء الابوكسي ذات العامل المساعد الأميني تستعمل على شكل طبقات سميكة نسبياً ولها مقاومة عالية للمواد الكيميائية والأحماض غير المؤكسدة . أما الأنواع ذات العامل المساعد البولي أميني فلها مقاومة أفضل للماء مقارنة بذات العامل المساعد الأميني أو الأنواع الأخرى من هذا الطلاء.

13- الطلاء بالمواد المقاومة للحرارة :

(High-Temperature Coatings)

تستعمل الأنواع التالية بصورة عامة عند درجات الحرارة العالية :

- طلاء ذو قاعدة زيتية لدرجة حرارة 250° فهرنهايت .

- طلاء الألكيد (Alkyd) أو الفينول لدرجة حرارة من 200 إلى 300° فهرنهايت .
- نوع الكيد (Alkyd) المكيف لدرجة حرارة من 300 إلى 400° فهرنهايت .
- السليكونات لدرجة حرارة من 300 إلى 500° فهرنهايت .
- النوع اللاعضوي الغني بالخارصين لدرجة حرارة 700 إلى 800° فهرنهايت .
- سليكونات الألمنيوم لدرجة حرارة من 500 إلى 800° فهرنهايت .
- سليكونات الألمنيوم لدرجة حرارة من 800 إلى 1200° فهرنهايت .
- السيراميك السليكوني لدرجة حرارة من 1200 إلى 1800° فهرنهايت.

14- الطلاء المعدني بالرّش (Metallized Coatings) :

هذه الأنواع بصورة عامة هي معدن مرشوش على سطح معدن آخر لحمايته ويستخدم لهذا الغرض بندقية رش خاصة . أنواع عديدة من المعادن مثل الخارصين ، الألمنيوم ، والفولاذ الذي لا يصدأ تستعمل بشكل واسع وترش وهي سائلة فوق الفولاذ المنظف بالسفع الرملي إلى درجة اللون الأبيض لغرض منع التآكل والحد منه . لهذا النوع من الطلاء صفة ضارة واحدة وهي أن طبقة الطلاء تكون مسامية وعليه يجب أن يوضع فوقه غطاء من طلاء الفينيلي أو الأبوكسي لسد هذه المسامات لغرض الحصول على الحماية المثلي.

الأسئلة

- 1- عرف فرط الجهد الكهروكيميائي .
- 2- من الجدول فى هذا الفصل بين أيهما يتآكل باستعداد أكبر معدن النيكل أو معدن الكادميوم عندما يكونان فى تماس فى وسط مسبب للتآكل ؟
- 3- أعط خمسة عوامل مهمة لوسط مسبب للتآكل .
- 4- تحدث عن تأثير الأكسجين وثنائي أكسيد الكربون فى تآكل الحديد .
- 5- هل المحلول المتعادل أقل سبباً للتآكل من محلول رقمه الهيدروجيني يساوي 18 فى حالة معدن الخارصين ، وفى حالة معدن الحديد ؟
- 6- ما هو المقصود بالفعل الموضعي ؟
- 7- ما هى المركبات الكيميائية المستخدمة للكشف عن تآكل الحديد ؟
- 8- صف ثلاثة أنواع من التآكل .
- 9- وضح تأثير بخار الماء ، الغازات ، الدخان ، والأملاح على التآكل الجوي .
- 10- أعط أسماء ثلاثة أنواع من موانع التآكل اللاعضوية وبين أسلوب عملها .
- 11- وضح مبادئ الحماية الكاثودية .
- 12- كيف يمكن جعل المعدن غير فعال (Passive) ؟
- 13- أن سرعة تآكل الفولاذ تساوي 300 ملجم/دسم² يوم وأن وزنه النوعي يساوي 7.86 ما هى قيمة سرعة التآكل بوحدات أنج / السنة ؟
- 14- أشرح الفرق فى طبيعة حماية الحديد بواسطة الغلونة أو الطلاء الكهربائي بمادة القصدير .

15- أعطى الخواص المهمة لمعدن الكروميوم والكاديوم والنيكل من ناحية علاقتها بالطبقات الواقية .

16- يستخدم الحجر الجيري (Limestone) أو الحجر الكلسي الطباشيري (Chalk) للسيطرة على الحموضة الكلية أو الرقم الهيدروجيني ، أكتب المعادلات الكيميائية عندما تضاف هذه المواد لحامض الكبريتيك .

الباب التاسع صناعة البويات

الباب التاسع

صناعة البويات

تحضير البويات :

تحضر البويات على اختلاف أنواعها من أربعة مكونات أساسية :

- 1- المادة الملونة (المخضّب) : وتستخدم لإعطاء اللون المطلوب لطبقة الدهان وإخفاء السطح المدهون .
- 2- المادة الرابطة : وتستخدم لربط حبيبات المادة الملونة ببعضها البعض وتلصقها بالسطح المدهون .
- 3- المذيبات : وهى الجزء المتطاير من الدهان والغرض منها إذابة المادة الرابطة وتنظيم لزوجة الدهان .
- 4- الإضافات : تستخدم بكميات قليلة لتحسين خواص أو إضافة خاصية جديدة لطبقة الطلاء .

أولاً : المخضبات Pigments :

وهى تمثل الجزء الأكبر من المحتوى الصلب للبويات ويعزى إليها لون طبقة الدهان وقدرته على إخفاء السطح المدهون وهى لا تذوب فى وسط الدهان بل تظل عالقة فيه . ويمكن تقسيم المخضبات إلى : مخضبات بيضاء - مخضبات ملونة - موسعات

1- المخضبات البيضاء White Pigments :

هى تعتبر الأساس فى تصنيع البويات ويعزى إليها العتامة وهى تغطية السطح المدهون وإخفائه وكذلك اختزال اللون عند استخدام مخضبات ملونة . وترجع عتامة المخضب الأبيض إلى الفارق فى معامل الانكسار له ومعامل الانكسار للوسط المستخدم فيه وتزداد درجة العتامة بزيادة هذا الفارق . وهناك خواص هامة يجب معرفتها عن المخضب الأبيض بجانب درجة العتامة مثل:

1- درجة البياض

2- نعومة الملمس

3- حجم الحبيبات

4- كثافته النوعية

5- امتصاصه للزيت

6- ثباته الكيميائي

وفيما يلي بعض من المخضبات البيضاء الأكثر استخداماً فى مجال صناعة البويات :

1- ثاني أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide :

تركيبه الكيميائي (TiO_2) وهو مركب غير نشط لا يتأثر بالمذيبات والأحماض والقلويات ولا يتأثر بالضوء ولا يؤثر على وسط الدهان أثناء التخزين ويستخدم بكثرة فى تصنيع جميع أنواع الدهانات . ويوجد ثاني أكسيد

التيتانيوم فى صورتين بلورتين (الروتيل والاناتاز) ويعد الروتيل الأجود والأكثر استخداماً لقوة تغطيته وقوة تخضيبه للوسط وكونه لا يتجبر ويحضر ثاني أكسيد التيتانيوم بطريقتين .

ونجد فى طريقة الكبريتات يتم طحن الخام طحناً جيداً ثم يذاب فى حمض الكبريتيك المركز ويرشح من الشوائب ثم يرسب بالتجفيف ثم يرشح ويخفف ويطحن جيداً . وفى طريقة الكلوريد يتم تفاعل الخام مع الكلور فى وجود الكربون ليتحول إلى كلوريد التيتانيوم ثم يحرق فى وفرة من الأكسجين ليتحول إلى ثاني أكسيد التيتانيوم .

2- أكسيد الزنك Zinc Oxide :

تركيبه الكيميائي (ZnO) وهو مركب نشط ويحد ذلك من استخدامه فى البويات الصناعية لتفاعله مع الحموضة التى قد توجد فى وسط الدهان فيقلل من مرونة الدهان . ولا يستخدم أكسيد الزنك إذا زادت حموضة الوسط عن 30-40 (ملي جرام هيدروكسيد بوتاسيوم لكل جرام من الوسط) . ومن ميزاته إنه يساعد طبقة الدهان على الاحتفاظ بلونها ومقاومة أشعة الشمس والإصفرار وكذلك يخلصها من التلصق كما أنه يلعب دوراً فى منع تآكل الأسطح الحديدية . كثافته النوعية 5.6 ومعامل انكساره 2.1 وامتصاصه للزيت 12-18 .

3- الليثوبون Lithopon :

هو مترابك من كبريتيد الزنك وكبريتات الباريوم ($ZnS + BaSO_4$) ويستخدم أساساً فى البويات المستحلبة فهو ذو عتامة جيدة ولون أبيض جيد . كثافته النوعية 4.3 ومعامل انكساره 1.8 وامتصاصه للزيت 12-15 .

4- أكسيد الانتيمون Antimone Oxide :

تركيبه الكيميائي (Sb_2O_3) وقدرته على التغطية تماثل الليثيون ويستخدم في تحضير البويات المعوقة للحريق مخلوطاً مع المطاط المكلور كوسط الدهان . وكثافته النوعية 5.7 ومعامل انكساره 2.1 وامتصاصه للزيت 12-14 .

5- أبيض الرصاص White lead :

تركيبه الكيميائي $[2\text{PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2]$ ويسمى كربونات الرصاص القاعدية وهو مركب نشط كيميائياً ولذا لا يستخدم مع أوساط الدهان الحامضية ويتفاعل أيضاً مع الكبريت الموجود في الأجواء الصناعية فيغير لون الدهان . ويحد أكثر من استخدامه كونه سام لإحتوائه على عنصر الرصاص . وكثافته النوعية 6.7 ومعامل إنكساره 1.9 وامتصاصه للزيت 8-15 .

6- سيلكات الرصاص القاعدية Basic lead silicate :

تركيبه الكيميائي $[2\text{PbOSO}_3 + 2\text{PbOSiO}_2]$ وهو مثل أبيض الرصاص من حيث نشاطه الكيميائي والسمية ويستخدم عادة مخلوطاً بمخضبات بيضاء أخرى . وكثافته النوعية 4 ومعامل إنكساره 1.8 وامتصاصه للزيت 15 .

7- كبريتات الرصاص القاعدية Basic lead sulphate :

تركيبه الكيميائي $[PbSO_4.Pb(OH)_2]$ وهو مخضب رخيص الثمن ولا يستخدم وحده بل مخلوطاً بمخضبات بيضاء أخرى . وكثافته النوعية 6.3 ومعامل إنكساره 2 وامتصاصه للزيت 10-14 .

8- فوسفات الزنك Zinc phosphate :

تركيبه الكيميائي $[Zn_3(PO_4)_2.2H_2O]$ وهو مخضب يستخدم كثيراً في البويات البادئة وبويات البطانة للأسطح الحديدية لما له من خواص مثبتة للصدأ ممتازة . ويكثر استخدامه أيضاً في الدهانات بيضاء اللون وذات الألوان الفاتحة لما يضاف عليها من جمال اللون وكونه غير سام . كثافته النوعية 5.2 ومعامل انكساره 2.1 وامتصاصه للزيت 12-14 .

ويمكن تقسيم المخضبات الملونة إلى قسمين :

أولاً : المخضبات الغير عضوية الملونة :

وهي تنقسم بدورها إلى عدد من المجموعات تذكر منها :

1- ألوان الكروم :

وتتميز بثبات شديد للضوء ويوجد منها ثلاث أنواع :

أ- كروم الرصاص :

وتركيبه الكيميائي $(XPbCrO_4.yPbSO_4)$ ويتدرج لونه من الأخضر إلى البرتقالي . ويرجع تغير اللون إلى تغير نسبة الكرومات (X) إلى نسبة الكبريتات (Y) فكلما زادت نسبة (X) كلما اقترب اللون إلى البرتقالي وكان

اللون قوياً وأكثر ثباتاً . وهو مخضب رخيص السعر شديد العتامة ذو مقاومة عالية للمذيبات ويحد من استخدامه كونه سام لوجود عنصر الرصاص .

ب- كروم الملبيدات :

تركيبه الكيميائي $(XPbCrO_4.yPbMoO_4.ZPbSO_4)$ لونه قرموزي ذو عتامة عالية وثبات شديد للضوء وقوة تلوين عالية ولكنها مرتفعة الثمن وسامة.

ج- كروم الزنك :

تركيبه الكيميائي $(4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O)$ ولونها بين الأخضر والأصفر وهو مخضب نشط كيميائياً ويدخل في تصنيع البويات البادئة المناعة للتآكل لاحتوائه على الزنك .

2- مخضبات الكاديوم :

تركيبها الكيميائي $(XCdS + yCdSe)$ وتتراوح ألوانها من الأصفر إلى الأحمر الداكن ولها ثبات شديد للضوء وقوة تغطية عالية ومقاومة جيدة للكيمائيات ولكنها غالية الثمن .

3- المخضبات السوداء :

وأشهر هذه المخضبات هو أسود الكربون Carbon Black وله ثبات كيميائي ويعيبه ميله للتجمع ويوجد منه عدة أنواع :

أ- أسود القنوات :

ويصنع بحرق الغاز الطبيعي حرقاً غير كاملاً ولونه يميل للبنّي الداكن ويميزه قوة التلوين ويعبه امتصاصه الزائد للزيت .

ب- أسود الأفران :

ويصنع بحرق الزيت الطبيعي في الأفران حرقاً غير كاملاً ولونه يميل للأزرق ويميزه سهولة تبالّله بالوسط ورخص ثمنه ويعبه ضعف التلوين .

ج- السناج :

ويصنع بحرق قطرن الفحم حرقاً غير كاملاً ولونه أسود حقيقي ويميزه قوة التلوين ويعيبه طفوه فوق سطح طبقة الطلاء .

د- الجرافيت :

ويوجد في صورة بلورية ولونه رمادي ويعبه ضعف التلوين .

4- المخضبات الزرقاء :

ويعرف منه نوعان :

أ- أزرق الأزورد :

وهو عبارة عن سليكات الألومنيوم والصوديوم ولونه أزرق داكن نقي ويميزه ثباته الشديد للضوء ومقاومته للمذيبات والقلويات ورخص ثمنه ويعبه ضعف تلوينه وتحلّله بالأحماض .

ب- أزرق بروسيا :

وهو عبارة عن حديدوسيانييد الحديد $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. ويميزه ثباته للضوء ومقاومته للأحماض ويعبه تحلله بالقلويات وملمسه الصلد وميله لاختزال ألوان داخل العبوة .

5- المخضبات الحمراء :

وأشهرها أحمر الرصاص (السلقون) وتركيبه الكيميائي Pb_3O_4 أكسيد الرصاص ويستخدم في تحضير بادئ مانع الصدأ لحماية الأسطح الحديدية وهو مخضب نشط كيميائياً رخيص الثمن عالي الكثافة يميل للترسيب في قاع العبوة .

6- مساحيق المعادن :

تستخدم مساحيق بعض المعادن كمخضبات ولكن يحتاج انتشارها في الوسط إلى طرق غير عادية ويوجد عدد من مساحيق المعادن ذات القيمة في مجال البويات نذكر منها .

أ- مسحوق الألومنيوم :

وهو من أهم مساحيق المعادن ويستخدم أما في صورة وريقات دقيقة أو في صورة مسحوق ناعم . وتستخدم الوريقات الدقيقة بعد معالجة سطحها لتحسين انتشارها في الوسط لتعطي دهان ثنائي اللون ذو مظهر جميل . ويستخدم المسحوق الناعم مخلوطاً مع بعض المخضبات العضوية لتحضير بويات السيارات (المتاليك) .

ب- مسحوق الزنك :

ويستخدم مسحوق الزنك في تحضير البويات البادئة المانعة للتآكل وخصوصاً للأسطح الحديدية . ولكن يعيبها ضعف انتشارها في الوسط وترسبها في قاع العبوة .

ج- مسحوق البرونز :

ويستخدم مسحوق النحاس وسبائك منه مع معادن أخرى مثل الزنك والقصدير والانتيمون لتحضير العديد من الألوان لطلاء الأسطح المختلفة .

د- مسحوق الرصاص :

ويستخدم في تحضير البويات البادئة ليعطي حماية عالية ومستمرة للأسطح الحديدية . ولكن يعيبها كثافتها العالية مما يؤدي إلى ترسبها في قاع العبوة .

هـ- مسحوق الذهب :

ويستخدم في بويات الكتابة وفي أغراض الديكور وفي تلوين الصور والبراويز ويستخدم في صورة أوراق رقيقة جداً أو في صورة مسحوق ناعم.

ثانياً : المخضات العضوية الملونة :

ويوجد منها ثلاثة أنواع :

1- اللاكات Lakes :

تحضر بترسيب صبغات النسيج في صورة أملاح معدنية على سطح هيدرات الألومنيوم المحضرة حديثاً . وهي مخضبات شفافة ضعيفة التلوين تتأثر بالحرارة العالية وتستخدم في تحضير بويات الديكور .

2- التونرات Toners :

تحضر بترسيب صبغات النسيج في صورة أملاح غير ذائبة لسبعض المعادن ولكن في عدم وجود هيدرات الألومنيوم . وهي أقوى تلويناً من اللاكات ويعيها ضعف مقاومتها للقلويات .

3- الألوان المخضبة Pigmentary Colours :

وهي عبارة عن مركبات عضوية لها ألوان ولا تذوب في وسط الدهان . ويوجد منها العديد من الأنواع مثل مخضبات الفثالوسيانين والبنزديين والطولويدين .

ثالثاً : الموسعات Extenders :

وهي عبارة عن مخضبات لا تؤثر على لون طبقة الدهان ، أي مخضبات عديمة اللون وسبب ذلك أن معامل انكسارها يساوي تقريباً معامل أنكسار وسط الدهان . وتتنحصر قيمتها في خفض سعر الدهان ولا تقوم بأي وظيفة من وظائف المخضبات مثل التغطية والتلوين ويمكن اعتبارها مواد مالئة (filters) . ويوجد العديد من الخامات الطبيعية التي يمكن استخدامها كموسعات أو مخضبات عديمة اللون في الوسط مثل :

أ- كربونات الكالسيوم (السبيدات) :

وتركيبه الكيميائي CaCO_3 ويوجد في الطبيعة على صورة كتل صخرية يحضر منها السبيدات بالطحن . ويحضر في الصناعة بمعالجة الجير بثاني أكسيد الكربون ويغسل الناتج ويجفف ويطحن . وكربونات الكالسيوم

نشطه كيميائياً وتستخدم فى البويات الغير لامعة والبويات المستحلبة وفى بويات البطانة وفى تحضير المعجون .

ب- الكاولين :

ويسمى أيضاً الطمي الصيني وتركيبه الكيميائي سيليكات الألومنيوم $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ ويستخدم بنسب صغيرة فى البويات البادئة الغير لامعة وفى البويات المستحلبة .

ج- كبريتات الباريوم :

وتوجد فى الطبيعة فى صورة صخور (الباريت) وتركيبها الكيميائي $(BaSO_4)$. ويحضر صناعياً بتفاعل كلوريد الباريوم مع حمض الكبريتيك المخفف ويطلق عليها اسم (الأبيض الثابت) ولمسها أنعم من الباريت وتنتشر فى الوسط بصورة أسهل . وتتميز كبريتات الباريوم برخص ثمنها ومقاومتها للأحماض والقلويات والكيماويات . ويعيبها ارتفاع كثافتها وميلها للترسيب .

د- سيلكات الماغنسيوم :

وتوجد فى الطبيعة على صورة (الاسيستين) وتركيبها الكيميائي $Mg_3Ca(SiO_3)_4$ وتستخدم فى تحضير البويات الخارجية والبويات البادئة . وتتميز بمقاومتها للترسيب . أو على صورة بودرة التلك $Mg_2H_2(SiO_3)_4$ وتستخدم فى بويات البطانة .

س- الميكا :

وتوجد فى الطبيعة على صورة كتل سهلة التفكك إلى طبقات رقيقة وتركيبها الكيميائي $K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ وتطحن جيد قبل

الاستخدام . وتتميز بقاومتها للحرارة والضوء والكيماويات وتساعد على عملية انتشار المخضب في وسط الدهان وتستخدم بكثرة في البويات المستحلبة.

ص- الدولوميت :

ويوجد في الطبيعة وهو عبارة عن خليط من كربونات الكالسيوم وكربونات الماغنسيوم وهو نشط كيميائياً ويستخدم في البويات الغير لامعة . ويميزه أنه يساعد على إنسيابية الدهان .

ع- السيلكا :

ويستخدم السيلكا دقيقة حجم الحبيبات فقط في مجال البويات وتعرف هذه الخامة باسم (السيليت) وتركيبها الكيميائي (SiO_2) وتستخدم في البويات البادئة وفي بويات البطانة الغير لامعة . وتتميز بأنها تساعد على تنظيم لزوجة الدهان .

المواد الرابطة Binder or Film Formers :

وهي مواد عضوية وتعتبر المسئولة عن تكوين طبقة الدهان عن طريق ربط حبيبات المخضب ببعضها البعض ولصق هذه الطبقة بالسطح المدهون وأيضاً هي المسئولة عن معظم الخواص الفيزيائية لطبقة الدهان مثل البريق والمرونة والصلادة ومقاومة الخدش والكيميائية مثل المقاومة للمذيبات العضوية والماء والأحماض والقلويات ويمكن تقسيم المواد الرابطة إلى قسمين رئيسين :

أولاً : مواد رابطة غير متحولة Non-Convertible Binders .

ثانياً : مواد رابطة متحولة Convertible Binders .

وكل منهما يوجد منه ما يستخلص من مصادر طبيعية أو ما يستخلص من خامات طبيعية ويحور بطرق كيميائية أو ما يحضر كلية بطرق كيميائية .
واليك أمثلة لبعض هذه الراتنجات واستخداماتها .

أولاً : المواد الرابطة الغير متحولة :

وهي راتنجات طبيعية أو مطورة أو مصنعة وتتميز بأنها تجف بمجرد تطاير المذيبات وتكون شريحة متماسكة دون حدوث أى تفاعل كيميائي ولذلك يمكن إزالة الطلاء الجاف باستخدام نفس المذيب .

أ- مواد رابطة غير متحولة من أصل طبيعي :

وهي مواد راتنجية لها القدرة على تكوين طبقة دهان متماسكة وتستخلص من أصول نباتية أو حيوانية وتستخدم لربط مكونات الدهان ومن أمثلتها الجمالكة والقفونية والمطاط والصمغ والشمع .

ب- مواد رابطة غير متحولة من أصل طبيعي ومطوره :

وهي راتنجات طبيعية تحور بطرق كيميائية من أجل إضافة مزايا خاصة إليها ومن أمثلة ذلك نترات السليلوز واسترات السليلوز والمطاط الحلقي والمطاط المكلور .

ج- مواد رابطة غير متحولة مصنعة :

وهي راتنجات يتم تحضيرها معملياً من مواد أولية ولها نفس خواص الراتنجات الطبيعية أو تتفوق عنها ومن أمثلتها راتنجات الأكرليك المتعدد

وكلوريد الفينيل المتعدد وخلات الفينيل المتعدد وتستخدم في تحضير البويات المستحلبة بأن تشتت هذه الراتنجات في الماء وعند الجفاف وبعد تبخر الماء تنصهر حبيبات الراتنج المشتتة مع بعضها البعض مكونة طبقة متماسكة عديمة الذوبان في الماء رغم عدم حدوث أى تفاعل كيميائي .

ثانياً : المواد الرابطة المتحولة :

وهى عبارة عن راتنجات يحدث لها بلمرة أثناء عملية الجفاف عن طريق تفاعلها مع أكسجين الهواء أو الرطوبة المحيطة بها أو بالحفز الحراري أو الحفز الكيميائي محدثة نوعاً من الترابط الشبكي ينتج عنه تغير في الخواص الطبيعية والكيميائية . ويوجد العديد منها :

أ- مواد رابطة متحولة طبيعية :

وهى عبارة عن راتنجات من أصل نباتي أو حيواني لها القدرة على البلمرة بإحدى الطرق السابقة مكونة طبقة طلاء متماسكة . ومن أشهر هذه الأنواع الزيوت النباتية الجفوفة وبعض أنواع زيوت الأسماك . والزيوت الدهنية حيوانية أو نباتية عبارة عن ثلاثي جليسيريد الأحماض الدهنية المختلفة ويختلف عن آخر في نوع وكمية الأحماض الدهنية الداخلة في تركيبه .

وتتقسم الزيوت من حيث الجفاف في الهواء إلى زيوت جفوفه مثل زيت بذرة الكتان وزيت التال الصيني وزيت التنج وزيوت شبه جفوفه مثل زيت زهرة الشمس وزيت الصويا ولهذان النوعان أهمية في صناعة البويات ولكن الزيوت الغير جفوفة مثل زيت القطن وزيت الخروع فهي لا تستخدم كماد رابطة وقد تستخدم كماد ملدنة . وتعود خاصية الجفاف في الزيوت

إلى وجود روابط غير مشبعة في الحامض الدهني تتأكسد بفعل أكسجين الهواء ثم تتبلمر وتجف مكونة طبقة طلاء متماسكة .

ب- مواد رابطة متحولة من أصل طبيعي ومطورة :

وهي راتنجات طبيعية متحولة مثل الزيوت الجفوفة ومطورة بطرق كيميائية لكي تجف بصورة أسرع معطية طبقات طلاء ذات خواص كيميائية وفيزيائية جيدة . ومن أمثلتها الزيوت المحورة بالتسخين والزيوت المحورة بالاستيرين والزيوت المحورة بالاكريليك والزيوت المحورة بالايكوسينات .

ج- مواد رابطة متحولة مصنعة :

وهي راتنجات متحولة تحضر معملياً من مواد أولية مثل راتنجات الايبوكسي وراتنجات عديدة اليوريثان وراتنجات عديد الاسترو راتنجات الفينول وراتنجات اليوريا - فورمالدهيد والفينول فورمالدهيد .

المذيبات :

المذيبات هي الجزء المتطاير من وسط الدهان ولا تدخل في تركيب طبقة الطلاء النهائية . وتضاف إلى البويات لإذابة المادة الرابطة وضبط لزوجة الدهان بما يناسب التنفيذ وكذلك جعل طبقة الطلاء منتظمة السمك . وتعتبر المذيبات هي المسؤولة عن الجفاف المبدئي لطبقة الطلاء بتطايرها . وتستخرج مذيبات البويات من البترول أو قطران الفحم وتختلف المذيبات عن بعضها البعض في تركيبها الكيميائي وقوة إذابتها ودرجة تطايرها .

وتصنف المذيبات حسب درجة وسرعة تطايرها إلى :

- 1- مذيبات سريعة التطاير : وهي مذيبات معدل تطايرها أقل من 7 .
- 2- مذيبات متوسطة التطاير : ومعدل تطايرها من 7 إلى 35 .
- 3- مذيبات بطيئة التطاير : معدل تطايرها أكبر من 35 .

ويعرف معدل التطاير على أنه النسبة بين زمن تطاير المذيب إلى زمن تطاير الايثير (معدل التطاير - زمن تطاير المذيب - زمن تطاير الايثير) .

وتصنف المذيبات من حيث تركيبها الكيميائي إلى :

ومن ناحية التركيب الكيميائي للمذيبات فهي تصنف إلى :
الهيدروكربونات الأليفاتية - الهيدروكربونات الأروماتية - الكحولات -
الإثيرات الكيتونات - الأسترات - النيتروبارافينات - كلوريدات -
الهيدروكربون .

إضافة البويات Paint Additives :

وهي عبارة عن مواد كيميائية تضاف بكميات صغيرة جداً من 0.005-0.1% حسب نوع الدهان والغرض من استخدامه . وتستخدم الإضافات لتحسين أو إضافة بعض الخواص أو من أجل خفض الكلفة . وللإضافات أنواع وأغراض كثيرة نذكر منها .

1- المجففات Driers :

وهي عبارة عن أملاح معدنية للأحماض العضوية وعادة ما يكون العنصر المعدني من العناصر متعددة التكافؤ مثل (Co, Mn, Pb, Fe, Zr) .

وتتماز العناصر المعدنية ذات التكافؤ المتعدد بقدرتها على التحول بسهولة من تكافؤ إلى آخر حاملة بين طياتها الأكسجين لتعطيه لطبقة الطلاء .

وتضاف المجففات لتسرع من عملية الجفاف وتستخدم فقط للبويات التي يكون المواد الرابطة فيها أساسها الزيوت أى تجف بالأكسدة فى الهواء لذا تزيد التهوية الجيدة ودرجة الحرارة من عمل المجفف . ويجب أن يذوب المجفف فى وسط الدهان أو يكون مع ناتج يذوب فيه .

وينصح عادة باستخدام خليط من المجففات ويراعى عند اختيار المجففات ضبط نسبته وعدم استخدام زيادة منها مع التأكد من عدم تفاعلها مع المخضب أو ادمصاصها على سطحه . ويمكن تقسم المجففات حسب دورها فى عملية الجفاف إلى :

(أ) مجفف أولي : وهو القادر على إتمام عملية الجفاف وحده مثل Co, Mn.

(ب) مجفف ثانوي : وهو يضاف إلى المجفف الأولي لتحسين خواص الجفاف مثل Pb, Ca, Zr .

2- مانع تكوين القشرة السطحية Antiskinning Agents :

يحدث أثناء تخزين البويات الزيتية أن تتكون قشرة جلدية فوق السطح بسبب عملية الأكسدة ويستخدم لمنع هذه الظاهرة مواد تضاف للبويات لمنع عملية التأكسد داخل العبوة وعدم تكوين القشرة السطحية كما أنها تفيد فى ثبات لزوجة الدهان فتمنع تغلظ قوامها أثناء التخزين ومن أمثلة هذه المواد : راتنجات الفينولات ، ميثيل-اينيل- كيتوأكزيم ، بيوتيل الدهيد أو كزيم .

3- موانع الترسيب Antisettling Agents :

نتيجة لفارق الكثافة بين المخضب والوسط الحامل يحدث الترسيب في قاع العبوة أثناء التخزين . وتستخدم لمنع هذه الظاهرة مواد تعمل على إحداث كثافة خادعة للوسط مثل الشموع والبنتون وبعض مشتقات السليولوز وتستخدم هذه المواد أيضاً في معالجة الانسيابية الزائدة والتي تؤدي إلى ارتخاء طبقة الدهان .

4- موانع الطفو Antifloating Agents :

يحدث الطفو نتيجة لتحرك بعض جزيئات المخضب على سطح طبقة الطلاء أثناء جفافها وذلك بسبب قلة كثافتها . ولمنع هذه الظاهرة تستخدم مواد تعمل على التأثير على التوتر السطحي أثناء تطاير المذيب فتمنع عملية الطفو.

5- موانع الرغوة Antifoaming Agents :

تحدث الرغوة غالباً وبكثرة في البويات المستحلبة أثناء عملية التحضير أو التقليل أو التجفيف بالمذيبات . وتستخدم مواد مثل السليكونات لمنع الظاهرة من خلال تأثيرها على التوتر السطحي .

6- مواد تساعد على الانتشار Dispersing Agents :

تستخدم مواد مثل أملاح الصوديوم والأمونيوم للكربوكسيلات البوليمرية لفصل حبيبات المخضب عن بعضها البعض حتى لا يحدث التكتل وضعف الانتشار في وسط الدهان .

وتعتمد فكرة عمل المواد المشتتة على ادمصاصها على سطح حبيبات المخضب فتعمل على تناثرها عن بعضها البعض فتنتشر في وسط الدهان .
ويوجد منها أنواع ويصلح النوع الواحد لعدد محدود من المخضبات وقد يستخدم خليط من المواد المشتتة للمخضب الواحد .

7- مؤخرات الحريق Fire retardants :

قد توضع بعض الإضافات التي تعمل على تأخير الحريق وتعد فكرة إعاقة الحريق أما على استخدام مواد تعمل على انتفاخ وتورم طبقة الطلاء محدثة رغوة بتأثير الحرارة تعمل على حماية السطح المدهون مثل ثنائي الكيل فوسفات وثنائي فينيل جوانيديين . أو باستخدام مادة غير عضوية مثل التيتانيوم فوسفات أو الزنك فوسفات تنحصر بتأثير الحرارة مكونة سطح غير قابل للحريق . ويوجد أيضاً بعض أنواع المخضب والمواد الرابطة التي تساعد على تأخير الحريق .

8- المواد الحافظة Preservatives :

تتعرض البويات المستحلبة والبويات التي أساسها الماء للتعفن أثناء التخزين وبعد عملية الدهان . ولمنع تجمع الكائنات الدقيقة التي تحلل وسط الدهان العضوي فتعمل على خفض اللزوجة وتغير اللون وحتى ظهور رائحة العفن تستخدم مواد قاتلة أو مانعة لنمو هذه الكائنات مثل مركبات الزئبق وبعض مركبات الفينول .

9- المواد الماصة للأشعة فوق البنفسجية U.V. Absorbers :

الاشعة فوق البنفسجية تتسبب في تدمير أوساط الدهان وخاصة التي تحتوي على روابط غير مشبعة حيث تعمل على تكسير هذه الروابط بالأكسدة بأكسجين الهواء . وتؤثر الأشعة فوق البنفسجية على بعض أنواع المخضبات فتحدث بهتاناً وتغير في اللون . لذا تضاف للبويات التي تتعرض لأشعة الشمس بعض المواد مثل بنزوات الزنك أو المنجنيز لتعمل على امتصاص الاشعة فوق البنفسجية الضارة لطبقة الدهان .

10- منظم اللزوجة Viscosity Control :

تضاف بعض المواد مثل أكسيد المنجنيز أو البولي أميد أو بعض أنواع الزيوت الكثيفة إلى البويات لتجعل لزوجة الدهان عند الدرجة المطلوبة والمناسبة لطريقة التنفيذ والغرض منها .

11- الملدنات Plasticizers :

تستخدم الملدنات مع بعض أنواع اللاكيات ومع الأوساط الرابطة غير المتحولة والتي تجف فقط بتطاير المذيب ومع بعض بويات الأفران لتزيد من مرونة طبقة الطلاء . ويشترط فيها أن تكون متطايرة وتمتزج كاملاً بجميع مكونات طبقة الطلاء وأن تتمتع بثبات كيميائي . ومن أمثلة هذه المواد زيت الخروع وزيت الكافور والشموع الكلورة . ولكل نوع من الأوساط الرابطة ما يناسبه من المواد الملدنة .

تصنيع البويات Paint Manufacture :

تمر صناعة البويات بالخطوات الآتية :

- 1- خلط المخضبات والمواد المائلة مع كمية بسطية من الوسط الحامل لعمل عجينة ذات قوام مناسب .
- 2- طحن العجينة لتكسير أى تجمعات من المخضبات ودمج وتبليد كل حبيباته بالوسط الحامل .
- 3- تخفيف العجينة بالوسط الحامل والمذيبات إلى القوام المناسب .
- 4- تلوين البويات بإضافة المخضبات الملونة مع التقليب .
- 5- تنقية وتعبئة البويات .

1- الخلط Mixing :

وهى عملية غاية فى الأهمية والغرض منها تجانس البويات .
وتستخدم عمليات الخلط (التقليب) فى تجفيف الراتنجات لعمل الورنيشات أو فى خلط الزيوت ببعضها أو بالراتنجات أو فى خلط المخضبات والمواد الموسعة بالمواد الرابطة أو فى خلط الإضافات بالبويات أو فى إضافة المذيبات أو المجففات إلى

2- تنقية وتعبئة البويات :

الغرض من التنقية هو تخليص الدهان من أى شوائب قد تنشأ من عمليات التصنيع أو تجمع (تكتل) المخضب أو تهلم المادة الرابطة أو بسبب تكوين تجلدات سطحية من سائل الدهان . وتتم عملية التنقية بوحدة أو أكثر من الطرق الآتية :

- استخدام مناخل ناعمة من 80-120 ميش .
 - استخدام أجهزة الترشيح بالضغط من خلال نسيج ضيق من البولي بروبيلين أو الصوف .
 - استخدام طريقة الترسيب .
 - استخدام مطحنة ذات اسطوانة واحدة .
- وبعد ذلك تتم التعبئة يدوياً أو آلياً طبقاً للحجم أو الوزن المطلوب .

تطبيقات البويات Paint Applications :

هناك العديد من الطرق التى تستخدم فى تنفيذ عمليات الطلاء ولكل طريقة استعمالاتها الخاصة .

الطلاء بالفرشة - الطلاء بالرول - الطلاء بمسدسات الرش - الطلاء بالدفق - الطلاء بالترسيب الكهربائي .

الأسئلة

- 1- أذكر المكونات الأساسية في صناعة البويات .
- 2- تكلم عن :
 - أ- المخضبات البيضاء .
 - ب- المخضبات الملونة .
 - ج- الموسعات .
- 3- أذكر مع الشرح المخضبات الغير عضوية والعضوية الملونة ؟
- 4- أشرح بالتفصيل المواد الرابطة ؟
- 5- أكتب مذكرات عن :
 - أ- المجففات .
 - ب- مؤخرات الحريق .
 - ج- منظم اللزوجة .

الباب العاشر

الصبغات وصباغة الألياف

الباب العاشر

الصبغات وصبغة الألياف

(1) الأصباغ والشروط الواجب توافرها فيها :

الصبغة هي المادة التي يمكنها أن تضيف لونها على مادة أخرى ، ويجب أن تتوافر الشروط الآتية في أى صبغة :

1- أن تكون لها قابلية معينة للجسم الذي تجرى صباغته ، ويجب أن تعلق الصبغة بهذا الجسم ، وأن تنفذ إلى داخله ثم لا تتركه بسهولة بعد ذلك .

2- أن تكون ذات لون كثيف بحيث يكفي جزء ضئيل منها لإعطاء اللون للجسم الآخر .

3- أن تكون ذات صفات ثابتة معينة ضد تأثير العوامل الكيميائية والطبيعة المختلفة (الثبات للضوء والغسيل ...ألخ) .

استخدام الأصباغ :

تستخدم الأصباغ في وجوه متعددة منها صباغة المنسوجات والجلود والفرو والشعر والأغذية والمشروبات والأخشاب واللدائن (البلاستيك) والزيوت ومواد الطلاء والتصوير الضوئي ، ويعتبر استخدام الأصباغ لتلوين المنسوجات أهم هذه الاستخدامات على الإطلاق .

تركيب الأصباغ :

الأصباغ هي في الغالب مركبات عضوية تحضر من المركبات الموجودة في قطران الفحم (coal tar) بطرق كيميائية معقدة ، وقبل أن ندخل في دراسة كيمياء الصبغة والأصباغ يجدر بنا أن نأخذ فكرة سريعة عن منشأ الألوان وكذلك علاقة التركيب الكيميائي باللون .

(2) طبيعة الألوان :

تسبب مجموعة الموجات الكهرومغناطيسية والتي تتراوح أطوالها الموجية بين 4000-8000 انجستروم (1 انجستروم = 10^{-6}) عند سقوطها على العين الإحساس بالضوء الأبيض ، ويتكون الضوء الأبيض الذي نراه العين من ألوان هي الأحمر والبرتقالي والأصفر والأخضر والأزرق والبنفسجي ، وتسمى هذه الألوان بألوان الطيف .

U.V		I.R
أشعة فوق البنفسجية	أحمر أصفر أخضر أزرق بنفسجي	أشعة تحت الحمراء
لا تراها العين	أشعة تراها العين	لا تراها العين
4000A		8000A

وتظهر لنا مادة ما ببيضاء اللون سمحت بنفاذ أو انعكاس كل ألوان الطيف . وبالعكس تبدو لنا مادة ما ملونة إذا امتصت لون أو أكثر من ألوان الطيف وسمحت بانعكاس أو نفاذ باقي الألوان خلالها .

وبين الجدول التالي للعلاقة بين اللون الممتص واللون الذي يظهر للعين . يسمى كل لونان أمام بعضهما في الجدول لونان متكاملان . Complementary colours

اللون الذي يظهر للعين	اللون الممتص	الطول الموجي (انجستروم)
ليموني	بنفسجي	4300-4000
أصفر أو برتقالي	أزرق	4900-4300
أحمر	أخضر مزرق	5100-4900
أحمر مزرق	أخضر	5300-5100
بنفسجي	ليموني	5600-5300
أزرق	أصفر	5900-5600
أزرق مخضر	برتقالي	6100-5900
أخضر مزرق	أحمر	7300-6100

التأثير الباثوكرومي Bathochromic effect :

فى الجدول السابق إذا حدث انتقال فى شريط امتصاص المادة Absorption bands فى الإتجاه من البنفسجي إلى أحمر (طول موجي قصير) طول موجي طويل سمي هذا الانتقال انتقال باثروكرومي ويسمي التأثير الذي يحدثه هذا الانتقال فى اللون (من الليموني إلى الأخضر المزرق) تأثير باثروكرومي .

التأثير الهيبسوكرومي Hypsochromic effect :

وبالعكس إذا حدث انتقال فى شريط الامتصاص فى الإتجاه العكسي من الأحمر إلى البنفسجي وبالتالي فى اللون من الأخضر المزرق إلى الليموني سمي ذلك انتقال هيبسوكرومي .

(3) العلاقة بين التركيب الكيميائي واللون :

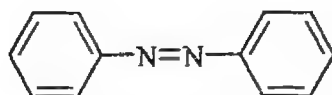
1- نظرية ويت White Theory :

أول قواعد العلاقة بين التركيب الكيميائي واللون وهذه القواعد هي :
أولاً : حتى يصبح مركب كيميائي ما ملوناً يجب أن يحتوى على مجموعة كروموفور Chromophore (الكروموفور - مجموعة مسببة للون) .
والمجموعات الآتية تعتبر ما فى الجدول التالي كروموفورات :

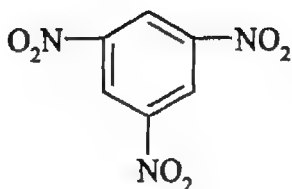
الصيغة	المجموعة
-N=N	مجموعة الأزو
-C=O	مجموعة الكربونيل
-N=O	مجموعة النيترو
-N=O	مجموعة النيتروز
C=C	مجموعة الإثيلين
C=N	مجموعة الكربامينو Carbamino
C=N	مجموعة الكربين
CH=N	مجموعة أازومثين
-C=N	مجموعة النتريل

ثانياً : سمي ويت الجسم الذي يتكون نتيجة لارتباط الكروموفور مجموعة أروماتية حلقيه Aromatic System الكروموجين Chromogene أى أن الكروموجين هو التركيب الأساسي للصبغة .

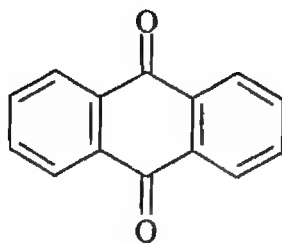
مثال :



أزو بنزين (أصفر برتقالي)



ثالث نيترو بنزين (عديم اللون تقريباً)



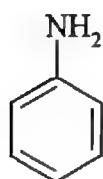
أنثراكينون (أصفر باهت)

ثالثاً : حتى يصبح الكروموجين صبغة لابد وأن يحتوى على مجموعة اوكسوكروم Auxochrome أو أكثر . وهى المجموعة التى تساعد على تقوية اللون . والجدول التالي يوضح المجموعات التى لها صبغة الأوكسوكروم Auxochrome Character .

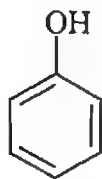
الصيغة	المجموعة
-NH ₂	مجموعة أمينو
-NHR	مجموعة ألكيل امينو ، أريل أمينو
-NR	مجموعة ثنائي الكليل امينو ، أريل أمينو
-OH	مجموعة الهيدروكسيل
-OR	مجموعة الكوكسي
-SO ₃ H	مجموعة السلفونيك
-COOH	مجموعة الكربوكسيل
-Cl, Br	مجموعة الهالوجين

ومعظم هذه المجموعات مشتق كما هو واضح من مجموعات الأمين

والهيدروكسيل ، ولا يعطى الأوكسوكروم بمفرده من الحلقة الأرومية أى لون
فمثلاً المركبات الآتية عديمة اللون .

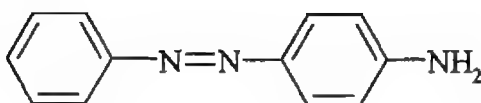


الانيلين
Aniline

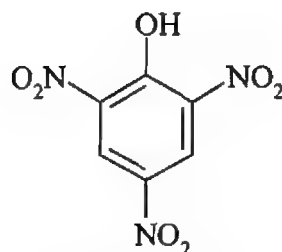


الفينول
Phenol

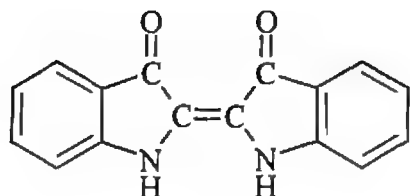
ولكن إذا تواجد مجموعة الكروموفور ومجموعة الأوكسوكروم معاً فى
وجود حلقة بنزين أو أكثر فإنه يحدث عمقان :



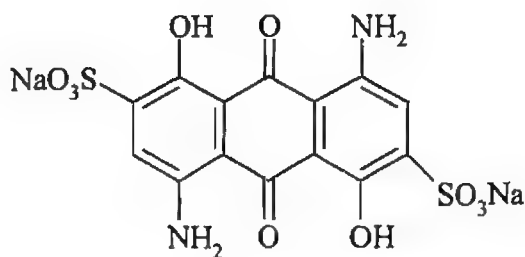
(أصفر الأنيلين)



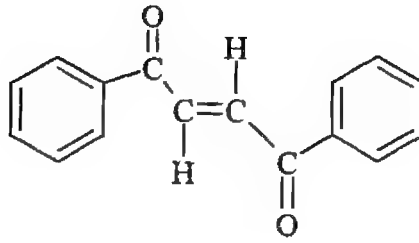
حامض البكريك (أصفر)



النيلة Indigo (أزرق)

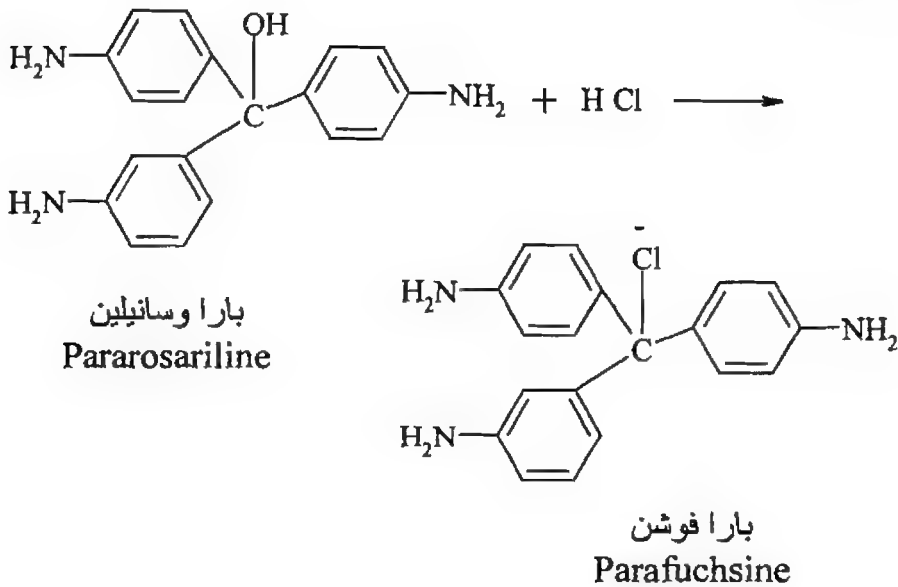


اليزارين (أزرق)



ثنائي بنزويل إيثيلين
Dibenzoyl ethylene

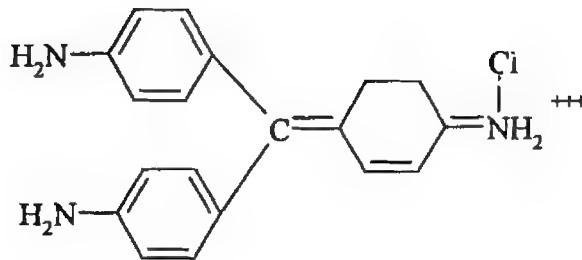
وقد أحرزت نظرية ويت نجاحاً كبيراً في شرح العلاقة بين تركيب الجزيء ولونه . إلا أنها فشلت في تفسير ظهور اللون في بعض الصبغات مثل ثلاثي فينيل الميثان التي اكتشفت بعد ذلك . Triphenylmethane كما يتضح من المثال الآتي :



فحسب نظرية ويبت لا يحتوي جزيء البارافوشين على أن كروموفور فما هو السبب في ظهور اللون في مثل هذه الحالات ؟ وقد أدى ذلك إلى ظهور :

2- نظرية الكينون Quinone Theory :

وضع نيتزكي Nietzki هذه النظريات في عام 1888 لتفسير ظهور اللون في صبغات ثلاثي فينيل الميثان وثنائي الميثان ، مثلاً أعطى نيتزكي صبغة البارافوكسين (البرافوشين) التي كان قد وضع لها التركيب السابق ، المعادلة التركيبية الآتية :

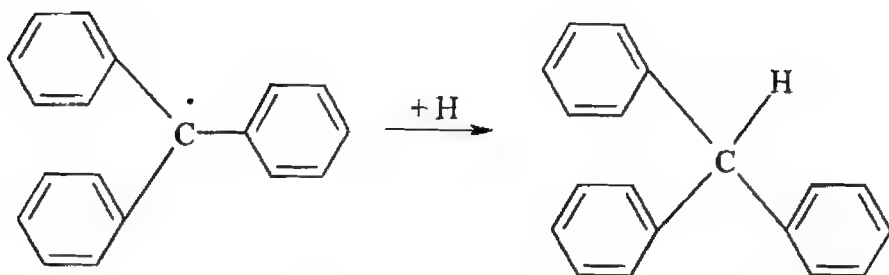


وقد استطاعت هذه النظرية أن تفسر ظهور اللون في صبغات ثنائي وثنائي فينيل الميثان ، إلا أنه قد صادفتها صعوبات أهمها : أن صبغات ثلاثي فينيل الميثان وثنائي فينيل الميثان التي تفترض هذه النظرية وجود التركيب الكينوني بها لا تعطى التفاعلات للكينونات .

3- نظرية الرباط المزدوج :

على أثر فشل نظرية ويت ونظرية الكينون في تفسير كل الحقائق ، وضعت هذه النظرية التي تشرح مصدر اللون في الجزئي بوجود رباط مزدوج أو ثلاثي فيه إلا أن هذه النظرية سرعان ما تداعت عندما اكتشف

جومبرج (سنة 1900) مادة ملونة لا تحتوى على مجموعة بها رباط مزدوج
أو ثلاثي وهى راديكال ثلاثي فينيل الميثيل Triphenyl Methyl Radical



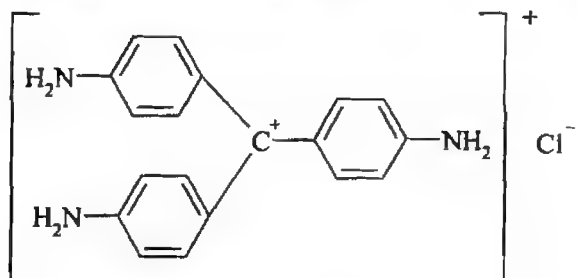
راديكال ثلاثي فينيل الميثيل
(أصفر اللون)

ثلاثي فينيل الميثان
(عديم اللون)

4- نظرية فيزنجر - دلتى :

وضعت هذه النظرية فى عام 1924 وأهم الفروض التى افترضها
هذان العالمان أن ظهور اللون منشأة وجود Coordinative Unsaturated
Atoms مثلاً افترضا ظهور اللون فى مركب كالبارافوكسين إلى وجود أيون
الكربونيوم .

وتعتبر ذرة الكربون هنا Coordinatively Unsat Atom ونظراً
لضيق المجال هنا فسوف لا ندخل فى تفاصيل هذه النظرية .



Coordinatively Unsaturated Atoms

تفترض أحدث النظريات أن المادة الملونة هي المادة التي بها الكتلونات باى π يمكن أن تتأثر بأقل كمية من الطاقة ، وعلى التحديد تتأثر بكميات الضوء light quanta وتنتقل هذه الإلكترونات من مدار ذو مستوى منخفض في الطاقة إلى مدار أكثر ارتفاعاً عن طرق امتصاص الطاقة الضوئية .

كما تفترض هذه النظرية أن جزئ الصبغة في حالة Rosenance بحيث يصبح له أكثر من شكل للطاقة الضوئية Extreme Form وهذا هو الذي يسبب سهولة امتصاص π Electrons للطاقة الضوئية مما يسهل من انتقال هذه الإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى حيث أنها في حالة دوران مستمر حول الإلكترونات وافترضت أيضاً أن أى رابطة ثنائية تكون من نوعين من الروابط الأولي سيجما σ والأخرى باى π .

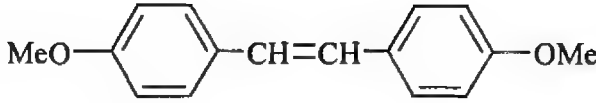
كما تفترض أيضاً أن جزئ الصبغة في حالة استقطاب Polarisation وذلك نتيجة لوجود مجموعة الكروموفور وهي مجموعة جاذبة للإلكترونات Electron attracting وكذلك مجموعة الأكسوكروم وهي مجموعة طاردة للإلكترونات Electron repelling ويساعد على تحريك الإلكترونات بين هاتين المجموعتين وجود مجموعة من الروابط الثنائية في وضع تبادلي Congugated double bonds وهذا يفسر الدور الذي تلعبه المجموعات الحلقية في ظهور اللون .

وباختصار لابد لظهور اللون من وجود :

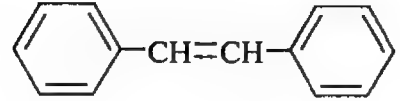
- 1- مجموعة جاذبة للإلكترونات (مجموعة كروموفورية) .
- 2- مجموعات من الروابط المزدوجة التي تساعد على الاستقطاب . Polarisation

3- مجموعة طاردة للإلكترونات (مجموعة أكسو كرومية) .

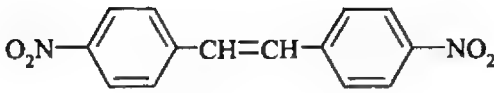
ويتضح ذلك من الأمثال الآتية :



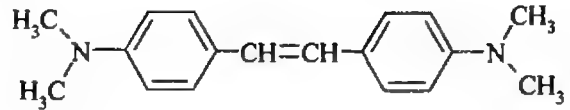
ب- عديم اللون



أ- عديم اللون



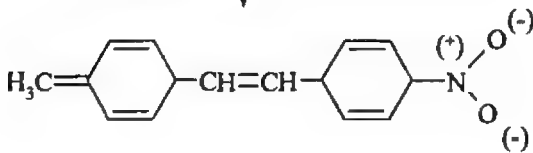
د- أصفر باهت



ج- أصفر باهت

استقطاب

Polarization



صبغة الألياف السيلولوزية :

الصبغة :

هى مجموعة العمليات التى تؤدي إلى تلوين ألياف النسيج عن طريق صعود الصبغة من حمام الصبغة إلى هذه الألياف . ومعظم الأصباغ ذات قابلية أو ميل للألياف Substantivity وقابلية الصبغة هى قدرتها على الصعود إلى الألياف من محلول مائى مما يستبب فى نقص كمية الصبغة فى الحمام وزيادتها على الألياف بنفس الكمية .

وتعتمد عملية الصباغة على طبيعة الألياف وكذا على الصفات الكيميائية والطبيعية للصبغة أو الصبغات المستخدمة . وأسهل طريقة لدراسة الأصباغ واستخدامها فى الصناعات هى المبنية على أساس طريقة الاستخدام ونوع الألياف والتي تقسم الأصباغ تبعاً لها إلى :

الأصباغ تستخدم لصباغة الألياف السيليلوزية :

(1) أصباغ مباشرة Direct Dyes:

عادية

ثابتة للضوء

تعالج بعد الصباغة بأملاح النحاس .

تثبت بعملية ازيطة وازدواج على الخامة (أصباغ

ديازو) .

(2) أصباغ الكبريت Sulphur Dyes .

(3) أصباغ الأحواض Vat Dyes .

(4) أصباغ الأحواض الذائبة (أند ديجوسول) Indigosols .

(5) أصباغ الأزو الغير ذائبة (النافتولات والقواعد) Azoic Dyes .

(6) الأصباغ القاعدية Basic Dyes .

(7) أصباغ الأكسدة Oxidation Dyes .

(8) ملونات البجمنت Pigment Colour .

(9) الأصباغ النشطة كيميائياً Reactive Dyes .

الأصباغ التى تستخدم لصباغة الألياف الحيوانية :

(1) الأصباغ الحامضية Acid Dyes .

- (2) أصباغ الكروم Chrome Dyes .
- (3) أصباغ المعقدات الفلزية Metal Complex .
- (4) الأصباغ النشطة كيميائياً Reactive Dyes .
- (5) أصباغ الأحماض Vat Dyes .
- (6) أصباغ الأحماض الذائبة Indingoes of Dyes .
- (7) الأصباغ القاعدية Basic Dyes .

الأصباغ التى تستخدم لصباغة حرير الأسيقات والألياف الصناعية :

- (بولي استر - بولي اميد - بولي اكريليك) .
- (1) الأصباغ المعلقة Disperse Dyes .
- (2) بعض الصبغات الأخرى التى تنتمي إلى المجموعة أ أو ب .

صباغة الألياف السيليلوزية :

(القطن - الحرير الصناعي - الفسكوز (الفيران) - الكتان - إلخ)

أولاً : الصباغة بالصبغات المباشرة :

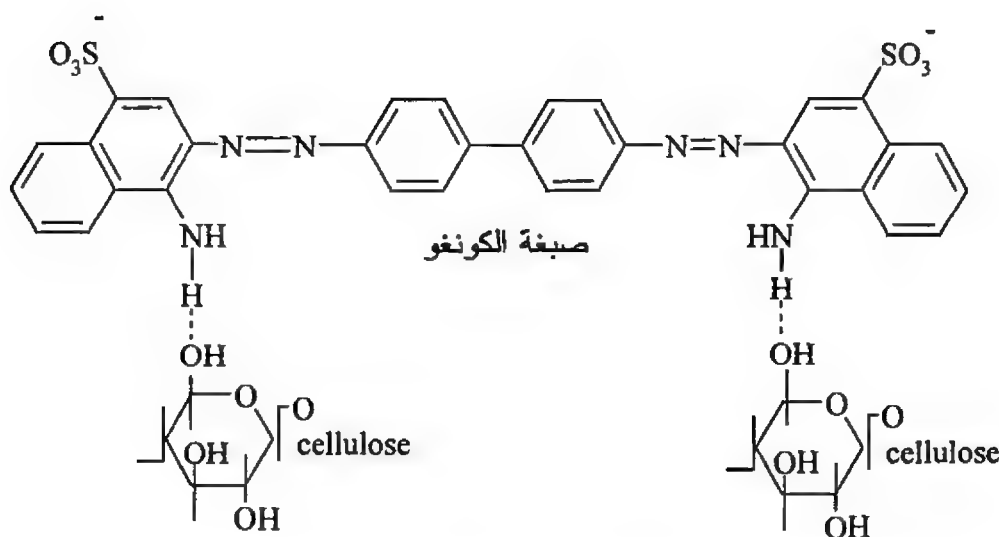
يتكون السيليلوز كما سبق ذكره من جسيمات صغيرة متبلورة تتخللها مسافات بينية غير متبلورة ، وتتم عملية الصباغة فى حالة الصبغات المباشرة على خطوات كالآتى :

- 1- تنتفخ الألياف عن طريق تسرب الماء إلى المسافات البينية ، وتختلف الألياف السيليلوزية فى درجة انتفاخها بالماء عن بعضها البعض .
فمثلاً ينتفخ رايون الفسكوز انتفاخاً كبيراً بمقارنته بالقطن .

2- تدخل جزيئات الصبغة أو المواد الكيميائية الأخرى إلى المسافات البنية ، وتسمى هذه العمليات انتشاراً Diffusion وكلما زاد انتفاخ الألياف كلما زاد عدد جزيئات الصبغة التي تتسرب بالانتشار إلى داخل مسافات البنية ، وكلما أمكن للألياف أن تسمح بدخول الجزيئات الأكبر حجماً من الصبغة .

3- بعد ذلك تحدث عملية ادمصاص Adsorption لجزيئات الصبغة على السطح الداخلي للألياف (يقصد بالسطح الداخلي مجموع اسطح المسافات البنية الداخلية) .

4- أخيراً يحدث امتصاص ثم يحدث نوع من الارتباط بين جزيئات الصبغة والسلاسل السيليلوزية عن طريق قوى فان در فال Van der Wals Forces وكذا عن طريق تكون الروابط الهيدروجينية بين الصبغة وسلاسل السيليلوز كما في الرسم التالي :



رسم تخطيطي يوضح كيفية تكون الروابط الهيدروجينية بين صبغة أحمر الكونغو وسلسلة من الألياف السيليلوزية

وتستخدم الصبغات المباشرة لصبغة الألياف السليلوزية من محلول يحتوى فى الغالب على كربونات الصوديوم وملح جلوفر (كبريتات الصوديوم) أو ملح الطعام ، أى أن عملية الصبغة تتم مباشرة دون الحاجة إلى عامل خاص يثبت الصبغة على الألياف السليلوزية ، كما هو الحال فى الصبغات القاعدية ، وهذا هو السبب فى تسمية هذه المجموعة بالصبغات المباشرة .

تقسيم الصبغات المباشرة :

تقسم الصبغات المباشرة كما سبق أن ذكرنا إلى :

- (1) صبغات مباشرة عادية .
- (2) صبغات مباشرة عادية .
- (3) صبغات مباشرة تعالج بأملاح النحاس .
- (4) صبغات مباشرة تؤزيت وتظهر على الخام (صبغات الديازو) .

(أ) الصبغات المباشرة العادية :

تستعمل لصبغة القطن ورايون الفسكوز بطريقة سهلة واقتصادية . وذلك فى الحالات التى لا تتطلب درجات عالية الثبات . وهناك أنواع منها تمتاز بقدرتها على تغطية عيب النسيج فى رايون الفسكوز . وأهم أنواع استخدام الصبغات المباشرة العادية هى صبغة وطباعة الأقمشة الرخيصة (الشعبية) ، كما يمكن استخدامها أيضاً لطباعة الصوف والحريير وصبغة الجلد والورق .

الطريقة التكنولوجية للصبغة :

يختلف حمام الصبغة تبعاً لعمق اللون المطلوب ، ويتكون في الغالب

من :

- 0.2-5% صبغة (حسب اللون المطلوب وحسب كثافة اللون) .
- 5-20% ملح جلوفر متبلور (النسبة المئوية منسوب لوزن القماش) .
- 1-2% كربونات صوديوم لا مائية .

0.25-0.50% عامل تساوي Aibatex BO or Uitravon W

وتختلف عملية الصبغة من حالة إلى أخرى تبعاً لنوع الصبغة ونوع الخامة والماكينات المستخدمة .

وتبدأ عملية الصبغة عادة عند درجة حرارة تتراوح بين 40 و 50°م ثم ترتفع درجة حرارة الحمام إلى الغليان خلال 10 دقائق وتستمر عملية الصبغة في هذه الحمام (قرب درجة الغليان) . لمدة تتراوح بين 45 دقيقة وساعة . (وفي حالة الأقمشة السميكة تغمر الأقمشة في الحمام وهو عند الغليان مع تنظيم إضافة الملح في هذه الحالة على ثلاث دفعات) .
أهم العوامل التي تؤثر على عملية الصبغة بالصبغات المباشرة :

1- تأثير إضافة كربونات الصوديوم ومواد التساوي :

إضافة كربونات الصوديوم تعمل على زيادة انتفاخ الألياف السيليلوزية وبالتالي على زيادة تغلغل الصبغة داخل المسافات البينية في الخامات كما تساعد على درجة تعليق الصبغة بحمام الصبغة Degree of Dispersion
درجة التعليق ، وفي بعض الأحيان يمكن استخدام فوسفات ثنائي الصوديوم

بدلاً من كربونات الصوديوم وأحياناً أخرى يمكن الاستغناء عنها نهائياً (إذا كانت قابلية الصبغة على الألياف عالية) .

أما بالنسبة لمواد التساوي فهي عبارة عن مواد تتحد مع الصبغة مكونة مركب معقد Complex compound تكون سرعة انتشاره أقل من سرعة انتشار الصبغة داخل الحمام . وهذا المركب غير ثابت حيث يتفكك مرة أخرى على سطح الألياف معطياً الصبغة بمفردها - وعامل التساوي بمفرده أى أن عامل التساوي يعمل على تقليل سرعة صعود الصبغة على الألياف وهذا يساعد على توزيع الصبغة بشكل متجانس على هذه الألياف ومن أمثلة هذه المواد Albatex BO, Utravon W .

2- تأثير تركيز الصبغة Dye Concentration :

أجريت بعض التجارب لمعرفة أثر تركيز الصبغة على نسبة الاستنفاد (Exhaustion) ودرجة ارتباطها بالألياف فوجد أن بإجراء التجارب نجد أن عند 100°م حرارة ، واستعمال 1 جم من القطن و 1 جم من ملح الطعام فى 350 مم لتر ماء مع استعمال صبغة Direct Blue Sky B .

وبلاحظ أنه كلما زاد تركيز الصبغة فإن حمام الصبغة المطلقة (المنتشرة) بالمحلول وتدمص على سطح الألياف (ترتفع) ولكن الكمية المستنفذة للداخل تقل أى أن فى محلول مخفف من الصبغة فإن نسبة الصبغة بالألياف تكون أكبر منها فى محلول أكثر تركيز من الصبغة (المخففة) ولذلك فإن نسبة المحلول تلعب دورها للغاية فى عملية الصبغة (L.R) .

3- تأثير الأملاح الإلكتروليتية : Effect of Electrolytes :

إن إضافة الأملاح الإلكتروليتية إلى حمام الصبغة ذات أهمية كبيرة وخاصة بالنسبة للصبغات التي لها قابلية ضعيفة - للألياف السليلوزية ولذلك سنقوم بدراستها فيما يلي :

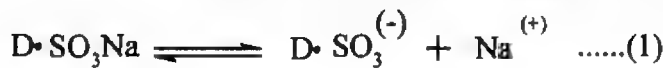
أ- تأثير إضافة الأملاح الإلكتروليتية إلى حمام (في حالة عدم وجود درجة الحرارة) حرارة منخفضة :

توجد الصبغات المباشرة في محاليلها على هيئة تجمعات جزيئية تعرف باسم (micells) حيث تختلف درجة التجمع من صبغة لأخرى نظراً لاختلاف التركيب الكيميائي للصبغات .

وقد وجد أن درجة التجمع لجزيئات الصبغة تزداد بزيادة الوزن الجزيئي للصبغة وتزيد أيضاً بزيادة تركيز الإلكتروليتات في حمام الصبغة فيقل انتشار الصبغة وبالتالي تقل سرعة عملية الصبغة (عند درجة حرارة منخفضة) (30-40) يرجع تأثير الإلكتروليتات في زيادة درجة تجمع جزيئات الصبغة في المحلول إلى تأثيرها على درجة ذوبان نفسها التي تخفض بدرجة كبيرة فيساعد ذلك على ترسيب جزيئات الصبغة في الحمام وتسهيل تكوين تجمعات من الصبغة (micelles) .

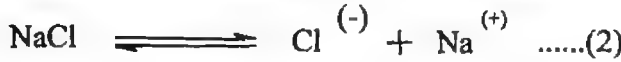
ب- تأثير إضافة الإلكتروليتات أثناء عملية الصبغة (ميكانيكية الصبغة) (في درجة حرارة مرتفعة) :

عند غمر السليلوز في الماء يكتسب شحنة سالبة كما أن معظم الصبغات الذائبة توجد في محاليلها المائية في صورة متأينة :



وحسب نسبة مجموعات الإذابة SO_3 - بجزئ الصبغة تزيد درجة الذوبان أو العكس (كذلك الشحنات السالبة التي توجد عليها) ويؤثر ذلك على نسبة الملح اللازم إضافته إلى حمام الصباغة . وحيث أن أيون الصبغة D.SO_3 يحمل شحنة سالبة (-) ، وأيضاً السيليلوز فى الماء يحمل شحنة سالبة (-) إذن يحدث تنافر بينهما ولإتمام عملية الصباغة لابد من التخلص من هذا التنافر بإضافة الألكتروليتات مثل ملح الطعام .

وحسب المعادلة (1) يعمل التفاعل دائماً إلى تحقيق إتران ديناميكي يتساوي فيه سرعة التفاعل الطردى مع التفاعل العكسي ومع إضافة الألكتروليتات (ملح الطعام) يحدث له تأين أيضاً كما فى المعادلة .



إذن تزداد أيونات الصوديوم الموجبة (+) فى حمام الصباغة فيميل التفاعل بالمعادلة الأولى (1) إلى الاتجاه العكسي ... أى أن تزيد جزيئات الصبغة الغير متأينة وتقل أيوناتها فتتخلص بذلك من الشحنة السالبة (-) ، على أيونات الصبغة بعد تحويلها إلى جزيئات متعادلة . كما أن أيونات الصوديوم الموجبة (+) تدمص كذلك على السطح الخارجي للسيليلوز فتعادل الشحنة السالبة عليه . وبذلك يختفى بذلك التنافر بين الصبغة والسيليلوز .

وهنا تعمل قوى الجذب الطبيعية (الروابط الهيدروجينية وقوى فان درفال) بعد اختفاء التنافر بين الصبغة والسيليلوز على جذب جزيئات الصبغة المتعادلة إلى الألياف المتعادلة وتتم بذلك عملية الصباغة التي يمكن تسميتها (ميكانيكية الصباغة) .

4- تأثير درجة الحرارة : Effect of Temperature

وجد أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد قابلية الصبغة للألياف حتى تصل إلى أعلى درجة لها عند درجة الحرارة المثلى حسب نوع الصبغة

المستخدمة أثناء عملية الصباغة . كما نجد أنه إذا زادت درجة الحرارة عند الدرجة المثلى للصبغة يحدث انخفاض في قابلية الصبغة للألياف .

ووجد أيضاً أن درجة الحرارة المثلى لمختلف الصبغات تتراوح بين 40-90°م وتحدد درجة الحرارة مدى انتشار الصبغة في المحلول حيث أثبتت الدراسات أن الصبغات التي توجد في محاليلها على شكل جزيئات درجة الحرارة المثلى لها تتراوح بين 50-60°م . أما الصبغات التي تتجمع في المحلول فدرجة الحرارة المثلى لها تتراوح بين 85-90°م .

ولقد أتضح أنه بارتفاع درجة الحرارة يقل التجمع لجزيئات الصبغة أى أن بارتفاع درجة الحرارة يحدث ما يلي :

- 1- انتفاخ للألياف السيليلوزية Swlling .
- 2- اتساع للمسافات البينية Pores (مسامية) .
- 3- زيادة في سرعة الجزيئات في المحلول .
- 4- تكسير لتجمعات الصبغة إلى جزيئات مفردة .
- 5- يقل امتصاص جزيئات الصبغة على المحلول .
- 6- سهولة نفاذية جزيئات الصبغة إلى داخل مسام الألياف .
- 7- سهولة ارتباط جزيئات الصبغة بالألياف وتتكون روابط فاندر فال وروابط هيدروجينية .

وقد وجد أن درجة الحرارة المثلى التي يحدث عندها أعلى نسبة استفاد للصبغة هي 60°م لمعظم الصبغات لذلك فإن عملية الصباغة تبدأ عادة عند درجة حرارة أقل من 60°م وترتفع تدريجياً حيث يساعد ذلك على نفاذ الصبغة داخل الألياف بانتظام وتساوي ومن ثم فإن تركيز الصبغة على السطح الخارجي للألياف يقل وعلى ذلك فإن الألياف تكون في حالة استعداد لامتصاص كمية أخرى بعد امتصاص الكمية السابقة .

5- تأثير زمن الصباغة Effect of dyeing time :

من الناحية العملية فإن عملية الصباغة أو استنفاد عملية الصباغة من الحمام يتم في الدقائق الأولى من عملية الصباغة خصوصاً في طرق الصباغة المستمرة حيث تتم هذه العملية في حوالي (3-5) دقائق ولكن في هذه الفترة البسيطة تكون الصبغة مدمصة فقط على سطح الألياف الخارجي ولكن لكي تنفذ الصبغة داخل الألياف تحتاج لفترة زمنية أطول وعموماً فإن عمليات الصباغة في ماكينة الجيجر Gigger Machine فإن تحديد الزمن يعتمد أساساً على سرعة استنفاد الصبغة من الحمام ويمكن تنظيم ذلك بمعرفة منحنيات الاستنفاد للصبغة المستخدمة من الكتالوج الخاص بها .

وعندما تبدأ هذه المنحنيات في الاقتراب من الوضع الأفقي لاستنفاد الصبغة (أي تتم عملية الاستنفاد بشكل بطيء) نجد أن معظم الصبغات لكي تصل إلى هذا الوضع الأفقي تحتاج إلى (45-60) دقيقة .

6- صفات الصبغات Dye Quality :

المقصود بها هو قدرة الصبغة على الهجرة من مكان إلى آخر على الألياف وهي تحدد مدى إمكانية الحصول على صباغة متجانسة متساوية وتعتمد قدرة الصبغة على الهجرة من مكان لآخر على سطح الخام على درجة قابليتها للألياف Affinity فكلما زادت قابلية الصبغة للألياف كلما قلت قدرة الهجرة والتساوي لها .

وقد قُسمت الصبغات المباشرة على أساس قدرتها على التساوي إلى المجموعات التالية .

المجموعة (A) : صبغات تساوي نفسها بنفسها على الألياف أى أنها ذات صفات هجرة وتساوي جيدة .

المجموعة (B) : صبغات لا تتساوى بمفردها على الألياف ويمكن التحكم فى تساويها بتنظيم إضافة الأملاح أثناء الصباغة .

المجموعة (C) : صبغات لا تتساوى بمفردها على الألياف وحساسة لإضافة الأملاح لذا ينظم رفع الحرارة معها للمساعدة على تساوى صعودها على الخامة .

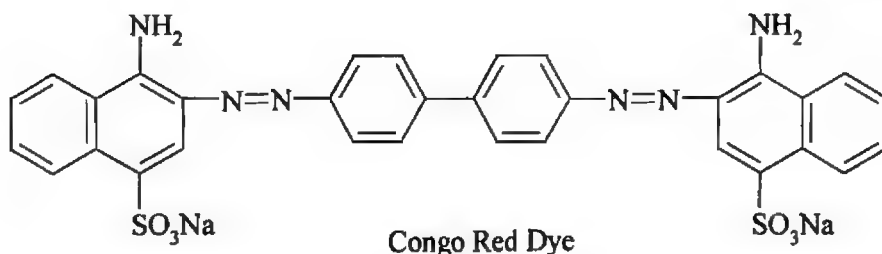
الطرق العملية لاستخدام الاصبغ المباشرة :

إن الصبغات المباشرة يمكن استخدامها بالطرق الآتية :

- (1) طريقة الاستفاد Exhaustion methods .
- (2) طريقة الفولار Padding .
- (3) طريقة الباد - رول Pad-Roll method .
- (4) طرق الصباغة المستمرة Continuous methods .

التركيب الكيميائي لأهم الصبغات المباشرة العادية :

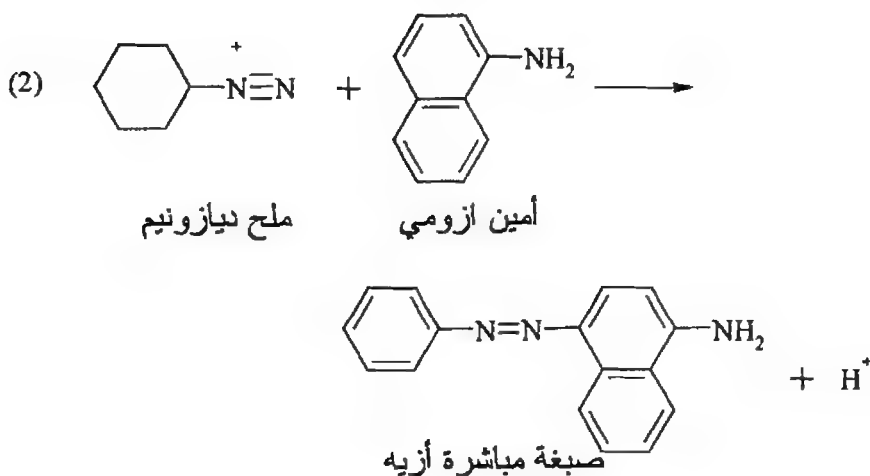
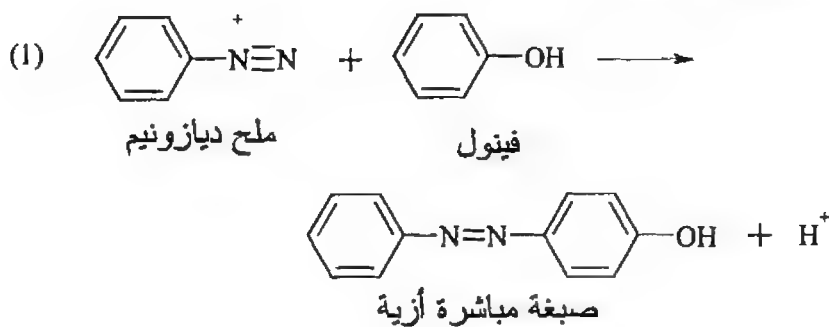
تنتمي معظم الصبغات المباشرة إلى مجموعة الأزو ، بل أن أول صبغة مباشرة اكتشفت هى صبغة أحمر الكونغو (التى اكتشفها بيتجر Bottiger عام 1884) وتنتمي إلى هذه المجموعة المذكور -N=N- وتركيبها :



وتتصف كل صفات الأزو باحتوائها على كروموفور الأزو -N=N- مرة واحدة على الأقل وهى تختلف فى قابليتها للألياف السيليلوزية .

تحضير صبغات الأزو :

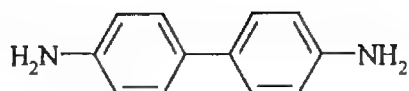
يمكن تحضير صبغات الأزو بعدة طرق . أهم هذه الطرق هى طريقة الازدواج Coupling بين ملح ديازونيوم . أما مع أمين أرومى Aromatic amine أو فينول أو نافثول :



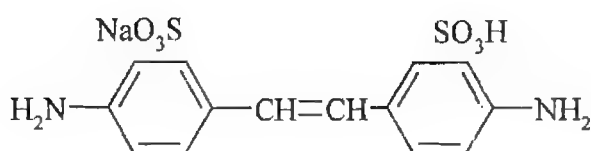
ويمكن فى المثال الثانى عمل ملح ديازونيوم من صبغة الأزو ثم عمل ازدواج آخر مع فينول أو أمين آخر وبذلك يمكن الحصول على صبغة أزو

تحتوى على مجموعتين من الأزو أو أكثر . وبهذا يمكن الحصول على الألوان المختلفة وعلى جزيئات ذات أوزان جزيئية عالية . ومعظم الصبغات المباشرة المنتمية إلى مجموعة الأزو - تشتق فى الغالب من المركبات التالية:

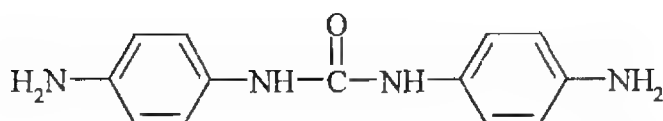
1- البنزيدين ومشتقاته



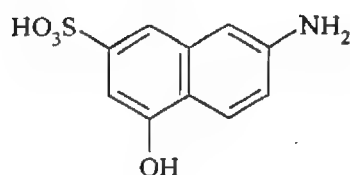
2- داي أمينو ستيلبين 2-2 داي سلفونيك



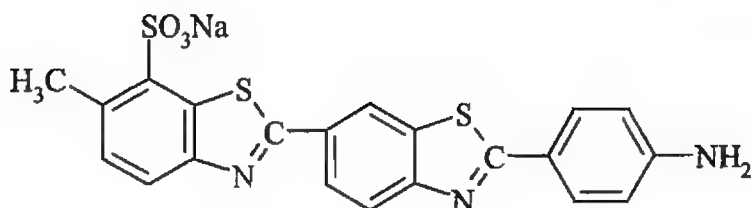
3- داي أمينو داي فينيل يوريا



4- حامض J-Acid ومشتقاته



5- البريمولين



تكنولوجيا عملية الصباغة :

تذوب الصباغة المباشرة وهي على هيئة بودرة في ماء يسر (Soft water) ويتم عادة عن طريق تعجين البودرة في قليل من الماء ثم تخفف العجينة بكمية كبيرة من الماء الساخن ثم يغلى المحلول للتأكد من الحصول على إذابة كاملة للصبغة - وتختلف درجة إذابة الصبغات المباشرة بدرجة كبيرة - وتضاف المواد المساعدة ذات النشاط السطحي لتسهيل عملية التعجين والإذابة .

ويحضر حمام الصباغة في حوض ماكينة الصباغة بإذابة المواد المساعدة والأملاح ... ألخ في الماء . أما محلول الصبغة فيمكن أن يضاف إلى الحمام قبل ادخال الخامة المطلوب صباغتها أو أن الخامة تدخل الحمام قبل إضافة الصبغة ، أما الطريقة الثالثة فهي إضافة محلول الصبغة على فترات أثناء التشغيل . والطريقة المناسبة تعتمد على :

- الماكينة المتاحة والخامة المطلوب صباغتها .
- معد الاستنفاد عند درجات الحرارة المطلوبة .
- خصائص الانتشار للصبغات التي تستعمل .

ومن المهم أن تبلل الخامة أولاً بمحلول الصبغة قبل أن يبدأ أى ادمصاص ملحوظ من الصبغة وبالأخص بالنسبة للصبغات ذات خصائص الانتشار البطيئة .

ثم تبدأ بعد ذلك مرحلة الصباغة حيث ترتفع درجة حرارة الحمام بالتدريج مع إضافة تدريجية للملح (إذا لزم الأمر) على فترات مناسبة لكي تسرع في استنفاد الصبغة ودرجة الحرارة أقصى استنفاد للكثير من الصبغات المباشرة أقل من 100°م ولكن عند هذه الحرارة فإن خصائص الانتشار ليست

جيدة كما هو عند الغليان ، والتقليب الميكانيكي لمحلول الصبغة نتيجة للغليان ربما يساعد فى الحصول على توزيع متجانس وتغلغل فى الخامة . ومن الممكن صباغة الصبغات المباشرة عند درجة حرارة أعلى من درجة الغليان . فعند درجات الحرارة هذه تغلغل الصبغة بسرعة داخل الخامة وتصل إلى حالة الاتزان بسرعة فى زمن مقداره (حوالي 20-30 دقيقة) . يبرد الحمام بعد ذلك ببطء نسبياً حتى نحصل على أقصى استنفاد للحمام . وهذا الأسلوب يستلزم وجود ماكينات حديثة .

شروط خلط الألوان :

بالرغم من كثرة الألوان التى تعرضها الشركات التى تنتج الأصباغ ، إلا أن الأكثر شيوعاً فى المجال العلمى هو استعمال خليط من الألوان للحصول على طيف لوني معين ولقد لوحظ أن كمية اللون الممتص بالخامة يقل فى وجود لون آخر .

وبذلك فإنه يلزم فى هذه الحالة اختيار تلك الألوان التى تلائم الخلط والتى تعطى نتائج جيدة بخلط لونين أو أكثر وذلك يتوقف على (القيمة اللونية لكل لون ، والخواص الصباغية لكل لون وكذلك الماكينة المستخدمة وتأثيرها).

والقيمة اللونية يقصد بها استخدام اللون متنافرة مثل خلط اللونين الأزرق والأصفر للحصول على لون أخضر ، فإن أقل تغيير فى نسبة كل منهما للأخر يلاحظ بشكل واضح بخلاف الحال إلا استعمل لون أخضر (جاهز) واختلفت درجات العمق فيه .

كما يلاحظ في اختيار ألوان الخلط أن تكون من نفس المجموعة التي تتحد في خصائصها الصباغية مثل سرعة التغلغل في الخامة ، وقدرة كل لون على التجانس .

ماكينات الصباغة :

الأقمشة القطنية على هيئة مقاطع (piece goods) يمكن صباغتها على المفروود باستخدام ماكينة الجيجر (Jiggers) أو على ماكينة الغمر (والمعروفة بالإنجليزية باسم الباد (Pad) وبالفرنسية الفولار (Foulard) . كما يمكن صباغتها على هيئة حبل باستخدام ماكينة الونش (Winch) وماكينة (Jet) أما الأقمشة الحساسة للشد فيتم تشغيلها على جيجرات عديمة الشد (Tensionless Jigs) أو في ماكينة الونش أو على الأحواض الخاصة . ويستعمل الجيجر عادة بالنسبة للألوان القائمة حيث يمكن الحصول على عمق كبير للصبغة في الحمام نظراً لصغر حجم المحلول في ماكينات الجيجر .

أما في ماكينة العصر (الباد) فتستعمل لصباغة الألوان الفاتحة والمتوسطة على الأقمشة الخفيفة وتكون درجة الحرارة عادة من 55-100°م ويضاف ملح الطعام أو ملح جلوير للمساعدة على استنفاد الصبغة ، إلا أنه بالرغم من ذلك لا تستنفذ الصبغة كاملاً من حمام الصباغة على الخامة ولذلك فإنه يمكن الاستفادة من الصبغة المتبقية ، في حالة صباغة كميات كبيرة من نفس اللون ، بإعادة قوة حمام الصباغة بإضافة حوالي 75% من كمية الصبغة الأصلية ويضاف أيضاً ملح الطعام لتعويض النقص .

الأسئلة

- 1- أشرح العلاقة بين التركيب الكيميائي واللون ؟
- 2- تكلم عن :
 - أ- نظرية الكينون .
 - ب- نظرية الرباط المزدوج .
 - ج- نظرية فيزنجر .
 - د- الفطرية الحديثة .
- 3- تكلم عن الأصباغ التي تستخدم في صباغة الألياف السيليلوزية ؟
- 4- تكلم عن الصبغات المباشرة وأنواعها ؟
- 5- أذكر مع الشرح العوامل التي تؤثر على الصباغة بالطريقة المباشرة ؟
- 6- أشرح بالتفصيل الطرق العملية لاستخدام الأصباغ المباشرة ؟

الباب الحادى عشر

صناعة الأسمنت

الباب الحادي عشر

صناعة الأسمنت

كلمة الأسمنت بشكل عام تعتبر مادة رابطة (Adhesive Materials) قادرة على ربط الأجزاء والكتل الصلبة في شكل كبير متماسك . هذا التعريف يشمل أنواع كثيرة من المواد المختلفة . ولكن هذا التعريف بالنسبة للأغراض الهندسية بصفة عامة يطلق على الأسمنت الجيري والذي يحتوى على المواد الجيرية كأساس في مكوناته . ويمكن تقسيم أنواع الأسمنت إلى قسمين :

أ- الأسمنت الغير هيدروليكي (Non-Hydraulic Cements) :

هذا النوع من الأسمنت غير قادر على التماسك (Setting) واكتساب الصلابة (Compressive Strength) في وجود الماء ، مثال على ذلك الجير . أو غير قادر على الثبات من حيث الصلابة في وجود المياه ، مثال على ذلك الجبس .

ب- الأسمنت الهيدروليكي (Hydraulic Cements) :

هذا النوع من الأسمنت له القدرة على التماسك (الشك) واكتساب المتانة والصلابة في وجود المياه . ويعتبر الأسمنت البورتلاندي (Portland Cement) من أهم هذه الأنواع من الأسمنت . وتعرف كلمة الشك (Setting) بأنها تحول المادة من الحالة اللينة (العجينة) إلى الحالة الصلدة ،

أما كلمة الصلابة (hardening) هي عبارة عن اكتساب المادة سواء كانت المونة أو الخرسانة للمانة الميكانيكية (Compressive strength) .

الأسمنت البورتلاندي العادي Ordinary Portland Cement :

1- المواد الخام المستخدمة في صناعة الأسمنت البورتلاندي :

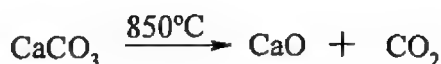
تنقسم المواد الخام المستخدمة في صناعة الأسمنت البورتلاندي إلى قسمين أساسيين :

أولاً المواد الرئيسية (Main Component) :

تتكون المواد الخام الرئيسية المستخدمة في صناعة الأسمنت البورتلاندي من نوعين أساسيين من الخامات وهما :

أ- المواد الجيرية (Limestone) :

المواد الجيرية هي خامات طبيعية تحتوي على نسبة عالية جداً من كربونات الكالسيوم (Limestone) والتي تتحول أثناء عملية تصنيع الأسمنت إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون . يعتبر أكسيد الكالسيوم CaO الأكسيد الرئيسي والذي يمثل حتى 67% من التركيب الكيميائي للأسمنت .



ب- المواد الطينية (Clays):

وهذه المواد تحتوي بصفة أساسية في تركيبها الكيميائي على أكسيد السليكا (SiO₂) وأكسيد الألومنيوم (Al₂O₃) نظراً لاحتوائها على نسب عالية من الكاولين التي يتمثل تركيبه الكيميائي في الصيغة الآتية (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) . وتمثل نسبة أكسيد السليكا وأكسيد الألومنيوم

نسبة من 20%-30% من التركيب الكيميائي للأسمنت الخام . والمقصود هنا بالأسمنت الخام (الكلنكر) هو الأسمنت الخارج من الفرن الدوار بعد حرق المواد الخام عند درجة حرارة 1450°م درجة حرارة مئوية وقبل إضافة 4-6% من الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) .

ثانياً : المواد المصححة Corrective Materials :

وهي مواد تضاف على الخامتين الأساسيتين (المواد الجيرية والمواد الطينية) وذلك للوصول للتركيب الكيميائي المطلوب للخلط المطلوب لتصنيع الأسمنت (Raw mix) . ومن أهم المصححة المستخدمة هي :

- الرمل (Send) : ونظراً لاحتوائه على نسبة عالية جداً من أكسيد السيليكا (SiO_2) .
- خامات الحديد (Iron Ore) : والتي تحتوى على نسبة عالية من أكاسيد الحديد .
- خام الألومنيوم : والتي تحتوى على نسبة عالية من أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) مثل البوكسيت (Bauxite) .

2- التركيب الكيميائي للأسمنت البوتلاندي :

Chemical Composition of Portland Cement

الأسمنت البوتلاندي يتكون بصفة أساسية من أربع أكاسيد رئيسية وهي بالترتيب حسب أولوية وجودها من حيث الكيف والكم :

- أ- أكسيد الكالسيوم
- ب- أكسيد السيليكا .
- ج- أكسيد الألومنيوم
- د- أكسيد الحديد .

ويمثل وجود الأربع أكاسيد السابقة الأساسية حوالي 90% من وزن الأسمنت ولذلك تسمى هذه الأكاسيد بالأكاسيد الأساسية أو المكونات الأساسية. أما نسبة الـ 10% الباقية من التركيب الكيميائي للأسمنت تتكون من الماغنيزيا (MgO) والأكاسيد القلوية مثل أكسيد الصوديوم وأكسيد البوتاسيوم (K₂O and Na₂O) وأكسيد التيتانيوم (TiO₂) وخامس أكسيد الفوسفور (P₂O₅) والجبس وتسمى هذه الأكاسيد والمركبات القليلة (Minor Component) .

يوجد تغير تدريجي في التركيب الكيميائي للأسمنت على مدى الأزمنة المختلفة ، وهذا التغير التدريجي يعزى إلى زيادة نسبة الجير (CaO) وانخفاض قليل في نسبة السيليكا (SiO₂) . ويتكون التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي داخل الحدود المبينة بالجدول رقم (1) :

جدول رقم (1) : حدود التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي

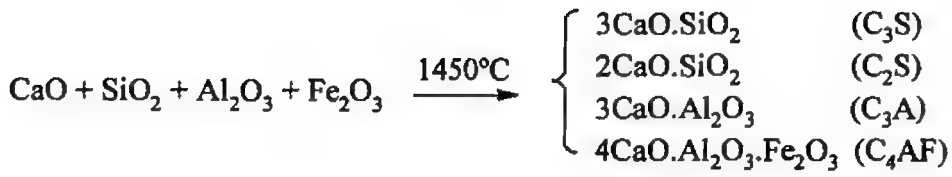
نسبة وجوده	الأكسيد
60-67	CaO
17-25	SiO ₂
3-8	Al ₂ O ₃
0.5-6	Fe ₂ O ₃
0.1-5.5	MgO
0.5-1.3	Na ₂ O + K ₂ O
1-3	SO ₃

كما أن التركيب الكيميائي للأسمنت يتمثل بصورة أساسية في الأربع أكاسيد الرئيسية الآتية : Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO . لكل أكسيد من هذه الأكاسيد الأربعة دور في تكوين الكلنكر ، ولكن يعظم دور CaO و SiO_2 ، وذلك لدورهم الأساسي في تكوين سليكات الكالسيوم سواء كانت سليكات ثنائي الكالسيوم وسليكات ثلاثي الكالسيوم ($2CaO.SiO_2$ and $3CaO.SiO_2$) حيث يعتبر هذين المعدنين هما المسئولين الأساسيين عن الخواص الأساسية للكلنكر حيث تشكل نسبة تواجدهما معاً حتى 75% من محتويات الكلنكر . أما أهمية وجود الأكسيدات الأخرين (Al_2O_3 and Fe_2O_3) فهما يساعدان على خفض درجة حرارة تكوين الكلنكر ، وذلك في المساعدة على تفاعل أكسيد الكالسيوم مع ثاني أكسيد السليكون لتكوين سليكات ثنائي وثلاثي الكالسيوم عند درجة حرارة أقل من درجة انصهارهما ، حيث درجة انصهار CaO تبلغ 2300°م ، ودرجة انصهار SiO_2 تبلغ 1710°م . لذلك وجود Fe_2O_3 و Al_2O_3 يعملان كمخفض (Fluxing Oxides) لدرجة حرارة انصهار الأكسيدات الأساسيين . حيث أن درجة الحرارة العظمى لتكوين الكلنكر هي 1450°م .

2- التركيب المعدني للأسمنت الخام

Mineralogical Composition of Clinker

نتيجة لحرق المواد الخام السابق ذكرها والتي تكون التركيب الكيميائي داخل الحدود الموضحة بالجدول رقم (1) فإنه يحدث تفاعل كيميائي بين هذه الأكاسيد عند درجة حرارة عالية (1450°م) وينتج لهذا التفاعل أربع مكونات رئيسية كالآتي :



ولكل من المكونات الناتجة من هذا التفاعل والتي تسمى معادن (Minerals) أو (Phases) خواص خاصة بها ومحصلة هذه الخواص للمكونات الأربعة السابق ذكرها ، تكون الخواص الأساسية للأسمنت البورتلاندي ، وكما يلي سوف نستعرض خواص كل مكون (Phase) من المكونات الأربعة السابقة :

خواص للمكونات الأساسية للأسمنت :

أ- ثلاثي كالسيوم سليكات (3CaO.SiO₂) Tricalcium Silicates

يعتبر هذا المركب من أهم مكونات الأسمنت البورتلاندي ويرمز له بالرمز C_3S حيث يمثل نسبة تتراوح من 35% إلى 55% من نسبة المكونات الأربعة المكونة للأسمنت . ويتميز هذا المركب باكتساب الصلابة والتماسك والمتانة في الأوقات المبكرة من عملية الهيدرة أى بمجرد إضافة الماء للأسمنت أو الخرسانة وفي الأيام الأولى من التفاعل ، وهو المسئول الأول عن الخواص الميكانيكية للأسمنت من حيث المتانة (Compressive Strength) وخاصة في الأوقات المبكرة للتفاعل مع الماء. ويتميز هذا المكون بحرارة تفاعل مرتفعة نسبياً (Heat Hydration) وتبلغ حوالي 500 جول/جم .

ب- ثنائي كالسيوم سيليكات (2CaO.SiO₂) Dicalcium Silicate :

يوجد هذا المركب في أربع أشكال مختلفة وهي α -C₂S, $\bar{\alpha}$ -C₂S, β -C₂S, γ -C₂S ، ويعتبر β -C₂S من أهم هذه الأشكال لأنه له القدرة على اكتساب الخواص الأسمنتية عند تفاعله مع الماء . ويتميز β -C₂S بانخفاض الحرارة المنطلقة عند تفاعله مع الماء حيث تبلغ 25 جول/جم .
نسبة وجود β -C₂S في الأسمنت حوالي 25% من نسبة المكونات الأربع الأساسية ، وهو المسئول عن زيادة قوة المتانة (Compressive Strength) في الأسمنت وخصوصاً في الأوقات المتأخرة من التفاعل ، أي بعد 28 يوم من بداية تفاعل الأسمنت مع الماء .

ج- ثلاثي كالسيوم الومينات C₃A Tricalcium Aluminate :

هذا المركب هو المسئول الأول عن عملية الشك في الأسمنت (Setting) . فعند تفاعله مع الماء يحدث شك فوري سريع مع انطلاق كمية كبيرة من حرارة التفاعل تقدر بـ 850 جول/جم . لذلك عند طحن الأسمنت الخام يجب إضافة نسبة حوالي 5% من الجبس الخام لتهدئة عملية الشك ووصولها للمعدل المطلوب . وتمثل نسبة ثلاثي كالسيوم الومينات من النسبة الكلية لمكونات مركبات الأسمنت من 7% إلى 15% .

د- رباعي كالسيوم الوميني فيرات

Tetracalcium Alumino Ferrite C₄AF

يتفاعل هذا المركب مع الماء بسرعة وتحدث عملية الشك في خلال دقائق مع انطلاق كمية من حرارة التفاعل تقدر بـ 420 جول/جم . وتقدر

الكمية الموجودة منه بنسبة 5% إلى 10% من النسبة الكلية للمكونات الأربعة للأسمنت .

الخطوات الرئيسية لصناعة الأسمنت البورتلاندي :

1- عملية تقييم الخامات الواردة من المحاجر :

وفيها تتم عملية التحليل الكيميائي والمعدني للخامات الرئيسية للوقوف على النسب المطلوبة لخلط الخامات الرئيسية والمواد المصححة للوصول للتركيب الكيميائي للخلطة المراد حرقها بالفرن الدوار لإنتاج الأسمنت الخام المعروف بـ (Clinker) .

2- تكسير المواد الخام (المستقدمة من المحاجر) :

يتم ذلك عن طريق استخدام الكسارات (Crushers) للوصول إلى قطر الحبيبات حوالي 2cm ، ثم يخزن كل نوع من المواد الخام منفصلاً عن النوع الآخر في الصوامع .

3- نقل الخامات :

تنتقل الخامات من أماكن تكسيرها في المحاجر إلى المصنع عن طريق السيور الناقلة للخامات إلى خط الإنتاج .

4- تخزين الخامات :

تخزن الخامات في صوامع خاصة بالتخزين وكل خامة لها صومعة خاصة Silo ، كذلك المواد المصححة مثل الرمل والبوكسيت والبيوكسيت كل

فى صومعة خاصة ، وكل هذه الصوامع تدار بطريقة الكترونية وذلك لاتصالهم بالغرفة المركزية للتحكم بالمصنع .

5- تحديد نسب خلط المواد الخام ، وذلك لتحقيق المعايير التالية :

- أ- التركيب الكيميائي المطلوب للمواد الناتجة بعد التفاعل .
- ب- نسبة الجزء المسال أثناء عملية الاحتراق والتي تحدث ما بين 1250° م إلى 1450° م وهى المرحلة التى تتكون فيها ثلاثي كالسيوم سليكات ونسبة الجزء المسال يجب أن تكون فى حدود 18%-25% .
- ج- سهولة اختراق المخلوط (المواد الخام) (Burnability) : حيث يجب خلط المواد الخام بنسب تضمن سهولة الحرق ، وذلك بعدم زيادة نسبة السليكا SiO_2 عن الحد المطلوب ، وأيضاً بتحديد نسب المواد المساعدة على الحرق مثل Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ويعتبر هذا العامل مهم جداً فى صناعة الأسمنت للأسباب الآتية :

- ترشيد استهلاك واستخدام الطاقة فى صناعة الأسمنت .
- الحفاظ على بطانة الفرن الدوار من التلف .
- الوصول على النسبة المطلوبة من ثلاثي كالسيوم سليكات $3CaO.SiO_2$ فى مرحلة التليد (Sintering Zone) .

6- طحن المواد الخام بعد خلطها (Grinding) :

بعد تحديد نسب الخلط المقررة بناءً على المعايير السابقة ، تطحن هذه المواد طحناً جيداً بواسطة أنواع مختلفة من الطواحين . فى هذه الطواحين تطحن المواد المخلوطة طحناً جيداً لدرجة عالية من النعومة (High

(fineness) ، ثم تتم بعد ذلك عملية الخلط والتجانس (Mixing and Homogeneity) .

وتتم عملية الطحن بطريقتين مختلفتين :

- أ- إما في وجود نسبة كبيرة من المياه (40%-50%) كما هو الحال في تصنيع الأسمنت بالطريقة الرطبة (Wet Process) .
- ب- أو في عدم وجود المياه وتطحن الخامات على الحالة الجافة كما هو الحال في تصنيع الأسمنت بالطريقة الجافة (Dry Process).

7- عملية حرق الخامات لإنتاج الكلنكر (Calcination Process) :

سوف نركز في عملية التصنيع على الطريقة الجافة (Dry Process) لاستخدامها على نطاق واسع أكبر من الطريقة الرطبة . وكذلك كم الإنتاج الكبير في الطريقة الجافة عن كمية الأسمنت المنتج في الطريقة الرطبة ، حيث يصل حجم الإنتاج بالطريقة الجافة حتى 7000 t/d ، أما في الطريقة الرطبة فإن حجم الإنتاج لا يزيد عن 1500 t/d للفرن الواحد . وهناك أيضاً الكثير من الأسباب التي تفضل استخدام الطريقة الجافة عن الطريقة الرطبة والتي لا يوجد مجال هنا لذكرها .

بعد طحن المخلوط المحضر من الخامات الأساسية السابق ذكرها وذلك في حالته الجافة ، يتم شحن المخلوط في السيكلونات وعددها أربعة مرتبة ترتيباً رأسياً وتسمى (Preheaters) وفيها تتدرج الحرارة من درجة الحرارة العادية حتى درجة حرارة 850°م - 900°م في السيكلون الرابع والأخير والذي ينتهي عند مدخل الفرن الدوار . وفي هذه المرحلة تحدث التفاعلات الآتية :

- تبخر الماء الموجود بالمخلوط فى شكل رطوبة (Evaporation) .
- انطلاق الماء الموجود كأحد مكونات الطفلة .
- $$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{500-700^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$$
- تحلل كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري) (Dissociation) .
- $$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{550-900^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$$
- بدء اتحاد وتفاعل أكسيد الكالسيوم CaO مع أكسيد الطفلة (Al₂O₃, SiO₂) .

ب- بعد بلوغ المواد الخام المحروقة فى السليكونات الرأسية عند درجة الحرارة (850°م - 900°م) ، تشحن هذه المواد فى هذه الحالة فى فرن (Rotary kiln) يميل ميلاً خفيفاً على المحور الأفقي ومبطن بأنواع خاصة من الطوب الحراري ، وجسم الفرن مصنوع من الصلب وقطر الفرن يبلغ 1/10 من طوله حيث يبلغ قطر الفرن 5 أمتار وطوله حوالي 50-70 متر ، ويدور الفرن بسعدل 1-3 لفة فى الدقيقة الواحدة .

بعد وصول المخلوط من السيكلون الرابع إلى بداية الفرن وهو الجزء الأعلى من الفرن . يتم حرق المخلوط بداخل الفرن الدوار حيث تختلف درجة حرارة المخلوط من مكان لآخر داخل الفرن حيث تتدرج درجة الحرارة من أعلى الفرن (بداية الشحن) من 1000°م لتصل إلى حوالي 1450°م فى نهايته .

بعد عملية الحريق داخل الفرن وعند الاقتراب من فتحة الخروج حيث درجات الحرارة العالية ، فإن المركبات الناتجة من التفاعلات تكون فى هيئة مادة صلبة رمادية اللون تسمى بالكلنكر (Clinker) أو الأسمنت الخام .

والخطوات التالية تبين التحول الذي يطرأ على المواد الخام عند درجات الحرارة المختلفة :

1- عند درجة حرارة ما بين 27 حتى 600 درجة حرارة مئوية تحدث

عملية تبخر للمياه كذلك عملية التكسير لمجموعات الهيدروكسيل .

2- عند درجة حرارة 550 درجة مئوية تبدأ عملية تحول CaCO_3

إلى $\text{CO}_2 + \text{CaO}$ وهى ما تسمى بعملية Decarbonation وتنتهى

هذه العملية عند 1000 درجة حرارة مئوية .

3- عند درجة حرارة 660 تبدأ الطفلة وهى المكون الرئيسى الثانى فى

المواد الخام والتى تحتوى تركيبها فى الأساس على الكولينييت

($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) فى التكسير وتتحول بدورها إلى

SiO_2 and Al_2O_3 بجانب وجود Fe_2O_3 الموجود فى الطفلة

كشوائب عند درجة حرارة 950 .

4- فى نطاق درجة حرارة مئوية ما بين 550 وحتى 1280 تبدأ الأكاسيد

المتحررة فى التفاعل مع بعضها البعض بما يعرف بتفاعلات الحالة

الصلبة (Solid-State Reactions) والتى تبدأ عندها تكون الأطوار

(Phases) المكونة للأسمنت الخام (Clinker) مثل C_2S , CA ,

and Ferrite بجانب وجود نسبة كبيرة من أكسيد الكالسيوم الحر

(CaO_f) الذى لم يتفاعل بعد .

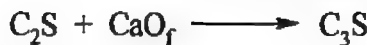
5- فى نطاق درجة حرارة مئوية ما بين 1250 وحتى 1450 تحدث

عملية فيها يحدث انصهار جزئى لجزء من C_2S التى تكونت فى

الخطوة السابقة ومن ثم يتحد هذا الجزء مع أكسيد الكالسيوم الحر

(CaO_f) المتبقى من الخطوات السابقة لتكوين C_3S وهو من أهم

الأطوار الموجودة فى مكونات الأسمنت :



6- المرحلة الأخيرة من هذه العمليات وهى عملية من أهم العمليات فى صناعة الأسمنت ألا وهى عملية التبريد (Cooling) وتتم هذه العملية تبريد الكلنكر الناتج فجائياً حتى لا ينكسر الـ C_3S ويتحول إلى C_2S, CaO_f .

ج- تبريد الكلنكر (الأسمنت الخام) : Clinker Cooling :

فى نهاية الفرن الدوار يوجد مبرد ، حيث تتم عملية تبريد الكلنكر الخارج من نهاية الفرن الدوار وذلك بمقابلة الهواء البارد له فى المبرد . أن عملية التبريد للكلنكر لها أهمية قصوى على خواص الأسمنت الخام (الكلنكر) ، فيجب أن تتم عملية التبريد بسرعة كبيرة لكي لا يحدث تفاعل عكسي للمركبات الناتجة والتي تكونت أثناء الحرق فى الأسمنت الخام.

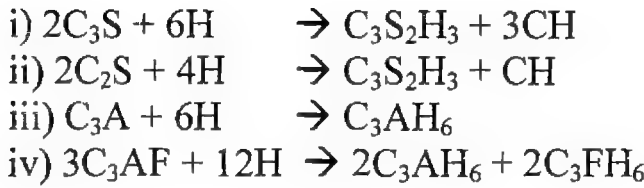
7- طحن الكلنكر (Grinding of Clinker) :

يطحن الكلنكر المبرد ويضاف إليه نسبة تصل إلى 5% من الجبس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) أثناء الطحن ، أهمية إضافة الجبس هو لضبط زمن الشك للأسمنت (Regulation of Setting) ، ويتم طحن الكلنكر مع الجبس إلى درجة عالية من النعومة تبلغ حوالي ($2800 \text{ cm}^2/\text{g}$) ثم يخزن ويعبأ لكي يكون جاهزاً لعملية الشحن والاستخدام .

د- تفاعلات الأسمنت مع الماء (Hydration Reactions) :

إن عملية شك وتصلب الأسمنت البورتلاندي تحدث نتيجة للتفاعل بينه وبين الماء المضاف إليه عند درجات الحرارة العادية (5°C - 40°C) وفيها يتم تفاعل كلاً من ثنائي وثلاثي الكالسيوم سليكات مع الماء وينتج من هذا التفاعل

هيدروكسيد الكالسيوم وسليكات الكالسيوم المائية وتسمى (Tobermorite) ، وكذلك تتفاعل باقي مكونات الأسمنت مع الماء ، طبقاً للتفاعلات التالية على النحو التالي :



العوامل التي تؤثر في معدلات التفاعلات السابقة :

- 1- درجة نعومة الأسمنت .
- 2- نسبة الماء المضافة إلى نسبة الأسمنت .
- 3- درجة حرارة التفاعل ، حيث يزيد معدل التفاعل بزيادة درجة حرارة الجو .

الأنواع المختلفة من الأسمنت البورتلاندي :

Different Types of Portland Cement

يتضح من الحديث عن صناعة الأسمنت البورتلاندي العادي أن C_4AF ، C_3A ليس لهما دور مؤثر على اكتساب الصلابة والمتانة للأسمنت البورتلاندي العادي والتي تعتمد بشكل أساسي على وجود C_2S ، C_3S . وعلى الرغم من وجود C_2AF ، C_3A قد يسبب الكثير من المشاكل في الخواص الميكانيكية والفيزيائية للأسمنت بجانب ذلك فوجد C_3A يتسبب في سهولة مهاجمة أملاح الكبريتات للأسمنت ، أيضاً انطلاق كمية كبيرة من حرارة التفاعل مما يتسبب في التأثير على انخفاض قوة المتانة للأسمنت والخرسانة وخصوصاً في الكتل الخرسانية الكبيرة ، فبرغم من هذه السلبيات

لوجود C_4AF , C_3A فإن وجود أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) وأكسيد الحديد (Fe_2O_3) فى المواد الخام يساعد بصورة كبيرة فى عملية التصنيع ، حيث أن وجودهما يخفض درجة حرارة تكوين سليكات الكالسيوم (C_3S , C_2S) التى هى الأساس فى صناعة الأسمنت . لذلك فوجود Al_2O_3 ، Fe_2O_3 يعمل (Flux) أى مخفض لدرجة حرارة تكوين الكلنكر مما يتسبب فى خفض تكلفة إنتاج الأسمنت البورتلاندي . ولذلك فإن وجود $C_4AF + C_3A$ يجب ألا تزيد نسبتتهما فى الكلنكر عن 15% .

1- الأسمنت سريع الشك Rapid-Hardening Cement :

فى هذا النوع من الأسمنت يجب أن تكون نسبة C_3S أكبر من نسبة وجوده فى الأسمنت البورتلاندي العادي وذلك على حساب وجود C_2S ، حيث أن سرعة الشك للمركب C_3S أكبر من سرعة الشك للمركب C_2S . لذلك يراعى فى تصنيع الأسمنت سريع الشك أن تكون نسبة CaO فى المواد الخام المستخدمة فى تصنيع هذا النوع أكبر من نسبة وجوده فى المواد الخام المستخدمة فى تصنيع الأسمنت البورتلاندي العادي . علاوة على ذلك يجب أن تكون درجة نعومة الأسمنت سريع الشك أكبر بكثير من درجة نعومة الأسمنت البورتلاندي العادي مما قد يساعد فى عملية الهيدرة فى الأوقات المبكرة من إضافة الماء للأسمنت .

2- الأسمنت المقاوم للكبريتات Sulphate Resisting Cement :

هذا النوع من الأسمنت يطلق عليه أحياناً أسم (Set water cement) . وغالباً ما يستخدم هذا النوع فى الإنشاءات التى تتعرض لوجود أملاح فى

التربة أو أن تكون معرضة لمياه البحار التي تحتوى على نسبة عالية من أملاح الكبريتات والكلوريدات لذلك يجب أن يكون هذا النوع مقاوم لتفاعل الأملاح السابق ذكرها معه .

عند استخدام الأسمنت البورتلاندي العادي فى وسط يحتوى على أملاح الكبريتات كمياه البحار والمحيطات ، فإن أيونات الكبريتات SO_4^- يتفاعل مع المركب الثالث المكون للكلنكر C_3A ويكون مركب آخر يسمى $(3Ca.Al_2O_3.31H_2O)$ كالسيوم سلفوألومينات وهذا المركب الجديد عند عملية الهيدرة يحدث له تمدد كبير فى الحكم مما يستبب فى إنهيار المتانة الميكانيكية للخرسانة .

لذلك فإنه عند تصنيع الأسمنت المقاوم للكبريتات يجب أن يحتوى على كمية قليلة جداً من C_3A وذلك عن طريق استخدام خامات تحتوى على نسبة قليلة من أكسيد الألومنيوم عن نسبة أكسيد الألومنيوم المستخدمة فى المواد الخام المستخدمة فى تصنيع الأسمنت البورتلاندي العادي .

3- الأسمنت الحديدي Portland Blast-Furnace Cement :

فى صناعة هذا النوع من الأسمنت يتم خلط 65% كلنكر الأسمنت البورتلاندي العادي مع 35% من خبث الحديد الناتج من الفرن العالي ويتم عملية طحن هذا المخلوط بعد إضافة نسبة 5% من الجبس . والغرض من تصنيع هذا النوع من الأسمنت هو الحصول على أسمنت بورتلاندي بتكلفة أقل حيث يعتبر خبث الأفران العالية من المخلفات الصناعية الغير مستغلة .

4- الأسمنت البوزولاني (أسمنت الكرنك)

Portalnd-Pozzolana Cement

لإنتاج أسمنت الكرنك يتم خلط 60% من كلنكر الأسمنت البورتلاندي مع حوالي 35% إلى 40% من الرمل ويتم طحن هذا المخلوط بعد إضافة الجبس له . ويعتبر هذا النوع من الأسمنت ذات جودة أقل من الأنواع السابقة نظراً لاحتوائه على نسبة عالية من الرمال والتي ليس لها خواص أسمنتية .

5- الأسمنت الأبيض White Cement :

يصنع هذا الأسمنت بنفس طريقة الأسمنت البورتلاندي لعادي ولكن لا يجب أن تحتوي المواد الخام المستخدمة في تصنيع الأسمنت الأبيض على أي نسبة من الأكاسيد الملونة وخصوصاً أكاسيد الحديد .

6- الأسمنت المنخفض الحرارة Low-Heat Cement :

يستخدم هذا النوع من الأسمنت في إنشاء وبناء الكتل الخرسانية الضخمة والتي تتطلب عدم انطلاق حرارة تفاعل كبيرة أثناء إضافة الماء (الهيدرة) لذلك إذا نظرنا لمكونات كلنكر الأسمنت البورتلاندي العادي فنجد أن C_3A ينتج عند انطلاق كمية حرارة تفاعل كبيرة جداً تبلغ حوالي 850 جول/جم . لذلك يجب عند تصنيع الأسمنت المنخفض الحرارة مراعاة أن تكون نسبة C_3A أقل ما يمكن ولا تزيد عن 4% ، وذلك باستخدام مواد خام تحتوي على نسبة قليلة من أكسيد الألومنيوم أقل من نسبة الألومنيوم الموجود في المواد الخام المستخدمة في صناعة الأسمنت البورتلاندي العادي .

الأسئلة

- 1- أذكر أنواع الأسمنت ؟
- 2- أذكر مع الشرح المواد الرئيسية والمواد المصححة التى تستعمل فى صناعة الأسمنت البورتلاندي ؟
- 3- أشرح التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي ؟
- 4- أشرح التركيب المعدني للأسمنت الخام ؟
- 5- أذكر بالتفصيل خواص المكونات الأساسية للأسمنت الخام ؟
- 6- أشرح الخطوات الرئيسية لصناعة الأسمنت البورتلاندي ؟
- 7- وضح الخطوات التى تتم فى الفرن العالي ؟
- 8- أشرح الأنواع المختلفة من الأسمنت البورتلاندي ؟

الباب الثاني عشر صناعة الورق

الباب الثاني عشر

صناعة الورق

تقوم صناعة الورق على السليلوز الموجود فى أخشاب الأشجار وبعض أجزاء النباتات أو بعض المخلفات النباتية مثل قش الأرز ومصاصة القصب . والسليلوز عبارة عن كربوهيدرات عديدة التسكر يتكون من وحدات من الجلوكوز مرتبطة مع بعضها البعض بروابط جليكوزيدية . تحمض المحلول ولا يترسب الجاما ويطلق على البيتا والجاما سليلوز الهيمسليولوز ويطلق على الأنواع الثلاثة الهلوسليولوز .

ويمكن الحصول على السليلوز من ألياف الخشب بعد إزالة اللجنين منها . واللجنين هو المادة التى تربط ألياف السليلوز ببعضها البعض ويوجد اللجنين بنسب مختلفة فى الأخشاب والألياف النباتية الأخرى ويختلف تركيبه باختلاف المصدر .

وتمر صناعة الورق بمرحلتين :

- 1- عملية تحضير اللب (تحويل ألياف الخشب الصلبة الجافة إلى اللب) .
- 2- تحويل اللب إلى ورق .

أولاً : عملية تحضير اللب :

ويقصد بها تحويل ألياف الخشب الصلبة إلى عجينة (اللب) . ويسبق هذه العملية تقطع الخشب ونقشيطه إلى شرائح تنظف وتنقع فى ماء ساخن ليسهل تقشير . ويتم تحضير اللب بإحدى الطرق الآتية :

1- الطريقة الكيميائية :

توجد عدة طرق كيميائية يمكن من خلالها تحضير اللب اللازم لصناعة الورق:

أ- طريقة كرافت :

وفيها يتم خلط ألياف الخشب بهيدروكسيد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم و كربونات الصوديوم بنسب تعتمد على نوعية الخشب المستخدم . وتتم عملية الطبخ في أواني دوارة عند درجة حرارة 50-120° م وضغط 1-2 جو ولمدة 4-5 ساعات بعدها تغسل العجينة للتخلص من المواد الكيميائية الزائدة .

ويعمل هيدروكسيد الصوديوم في هذه الطريقة على إذابة السكريات الخماسية ويعادل الأحماض الناتجة من عملية الطبخ ويساعد في إذابة السكريات الخماسية ويعادل الأحماض الناتجة من عملية الطبخ ويساعد في إذابة اللجنين ويحلله . ويعمل كبريتيد الصوديوم على الإسراع في عملية إذابة اللجنين . وتعمل كربونات الصوديوم على توازن محاليل الطبخ وتقلل من معدل تكسير السكريات العديدة .

وهذه الطريقة تعطى ورق أسمر اللون قوى الألياف صعب التبييض لوجود اللجنين ويصنع منه علب التغليف وورق الكرتون .

ب- طريقة الصودا :

وفيها يتم معالجة ألياف الخشب بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 30-40% عند درجة حرارة 80-90°م وتحت ضغط من 6-8 جو . وتستمر عملية الطبخ من 3-4 ساعات وبعدها تغسل العجينة للتخلص من هيدروكسيد

الصوديوم الزائدة . والورق المصنوع من هذه الطريقة يكون ضعيف قصير الألياف وعادة ما يستخدم مخلوط بأنواع أخرى طويلة الألياف لتصنيع أوراق الكتب والمجلات .

ج- طريقة الكبريتيت الحامضية :

وفيها يتم معالجة ألياف الخشب باستخدام ثاني أكسيد الكبريت SO_2 الناتج من حرق الكبريت في الهواء . ويعمل حمض الكبريتوز HSO_3 المتكون على إزالة جزء من اللجنين وجزء من البيتأ والجاما سليولوز . وتستمر عملية الطبخ من 6-12 ساعة عند درجة حرارة 30-180°م وتحت ضغط 2-3 جو . بعدها يتم غسل العجينة بماء ساخن للتخلص من الأملاح . وهذه الطريقة تعطي ورق سهل التبييض وضعف وقصير الألياف يستخدم في صناعة ورق الكتابة وأوراق التغليف .

2- الطريقة الميكانيكية :

ويتم فيها تقطيع الأخشاب إلى كتل مناسبة ثم تقشر وينزع اللحاء بطريقة ميكانيكية . بأن تمر كتل الخشب على آلات ذات سكاكين حادة موضوعة أفقياً في مواجهة قرص دوار مثبت عليه عدد من السكاكين . وبعد إزالة اللحاء توضع الكتل الخشبية في مواجهة قرص مسنون يدور بسرعة كبيرة يعمل على تفتيت الخشب الذي يتم حمله بواسطة تيار من الماء إلى مصافي سلكية تسمح بمرور فتات الخش فقط . وألياف هذه الطريقة صالحة لصناعة أنواع غير جيدة من الورق لأن السليولوز لازال متحد باللجنين وبه بعض الشوائب الأخرى . وتستخدم هذه الطريقة في إنتاج ورق الصحف والأوراق الرخيصة .

3- الطريقة نصف الكيمائية :

وفيها يتم معالجة اللب الميكانيكي الناتج من الطريقة السابقة بالسلفنة للتخلص من جزء من اللجنين ويتبع ذلك تحلل مائياً للهيمسليولوز . وبعد ذلك تتم عملية طبخ اللب بإحدى الطرق الكيمائية ولكن لزمن أقل من 30-50 دقيقة . ويفقد اللب في هذه الطريقة من 15-35% من مكوناته وعادة ما تستخدم هذه الطريقة للأخشاب القوية لإنتاج الأوراق القوية السمكية والتي تستخدم في المجلات وغلaf الكتب .

ثانياً : تحويل اللب إلى ورق :

يوجد نوعين من اللب :

1- اللب القصير الألياف (Hard pulp (Long fiber pulp

2- اللب طويل الألياف (Short pulp (Short fiber pulp

وتمر عملية تحويل اللب إلى ورق بمراحل مختلفة .

1- عملية التبييض :

أثناء عملية تحضير اللب لا يمكن التخلص من جميع المواد العضوية الموجودة في ألياف الخشب ومنها اللجنين ولذا تجرى عمليات التبييض للتخلص من المواد العضوية واللجنين عن طريق إمرار غاز الكلور على اللب المطبوخ المبلى وبلى ذلك المعالجة بالصودا الكاوية ثم محلول هيبوكلوريت الكالسيوم حيث يتولد الأكسجين الذي يتحد مع الشوائب والمواد العضوية ويعطى مواد ذائبة في الماء يمكن إزالتها بالغسيل المتكرر .

2- تحضير ألواح اللب :

يمر معلق اللب فى الماء على شبكة سلكية متحركة تعمل على تصفية الماء وترسيب الألياف على هيئة غشاء سميك يتم عصره بالضغط لشطف الماء منه فتتحول الألياف إلى شكل ألواح سميكة تنقل إلى حيث يصنع الورق .

3- عملية تفكيك اللب وتجانسه :

ويتم فيها تحويل ألواح الألياف السليلوزية إلى ألياف قصيرة متفككة ومتجانسة باستخدام العجانات . والعجانة عبارة عن اسطوانة معدنية توزع على سطحها سكاكين طويلة تمر الألياف بين السكاكين والتي تدور بسرعة عالية فتحدث لها التفكك والتجانس المطلوب . وقد تخطط الألياف ببعض الإضافات لتحسين خواص الورق . تضاف المواد المالئة مثل بودرة التلك والتي تعمل على ملأ الفراغات بين الألياف وتقليل تلصقها . وتضاف مواد رابطة مثل النشا تعمل على تجميع الألياف القصيرة . وتضاف مواد قاتلة وممانعة لنمو البكتريا والفطريات لمنع تعفن الورق أثناء النقل والتخزين .

4- عملية إعداد الورق :

بعد تفتيت اللب وتجانسه يسحب إلى الخزانات حيث يتم خلط الألياف الطويلة بالألياف القصيرة بالنسب المطلوبة حسب نوع المنتج النهائي ويضاف الماء إلى المخلوط ويمزج به حتى يصبح اللب فى صورة عالق . ويتم سحب معلق اللب ورشه على شبكة من السلك الضيق يسمح بتصفية الماء وترسيب اللب على هيئة شريحة (Sheet) منتظمة السمك . تمر هذه الشريحة على عدة درافيلات تعمل على عصر وضغط وكبس اللب على صورة شريط يمر شريط الورق المكبوس على درافيل ساخن للتجفيف بعدها يمر الورق الجاف

(نسبة رطوبة 5-8%) على اسطوانات للصقل ثم يلف الورق على بكر أو يقطع شرائح حسب الحجم والشكل المطلوب . وتستغرق مرحلة تحويل اللب إلى ورق حوالي ساعتين .

الاختبارات الخاصة للورق :

1- تعيين سمك الورق :

يعرف سمك الورقة على أنه المسافة العمودية بين الوجهين الأساسيين للورقة . ويقاس أتماتيكياً باستخدام الميكروميتر حيث يقطع من العينة الواحدة عشرة شرائح بطول 4 سم وتأخذ على الشريحة خمسة قراءات على أبعاد متساوية 6 مل في اتجاه خط عمودي على الجهاز ثم تأخذ المتوسط .

2- تعيين نسبة الرطوبة :

تؤثر نسبة الرطوبة تأثيراً ملموساً على الخواص الفيزيائية للورق . وتعين بأن توزن العينة في إناء مغلق وزناً دقيقاً ثم يرفع الغطاء وتوضع العينة في الفرن عند درجة حرارة 105°م ولمدة ساعة ثم تغلق وتترك لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة ويراعى فتح الغطاء عدة مرات للسماح بدخول الهواء وتحسب الرطوبة كنسبة مئوية من الوزن الأصلي .

3- اختبار قوة الشد والاستطالة :

تعرف قوة الشد على أنها أكبر قوة شد لكل وحدة طول تتحملها شريحة من الورق قبل أن تنقطع عند ظروف التجربة .

وتعرف الاستطالة على أنها الاستجابة للشد التي تحدثها شريحة من الورق قبل تمزقها عند ظروف التجربة .

ويستخدم لذلك ماكينة شد خاصة حيث تربط شريحة طويلة من الورق في الفك العلوي للجهاز ثم يؤثر على طرفها الآخر بشد ميكانيكي يتدرج حتى يحدث القطع وتكرر التجربة عدة مرات ويأخذ المتوسط . وتقاس أقصى استطالة لشريحة قبل القطع وتأخذ قراءات الشد عند القطع .

4- اختبار قوة الانفجار :

ويتم فيها عمل شريحة من الورق وتثبت على رأس أسطوانة مفرغة ويضغط عليها بهواء مضغوط من الداخل حتى تنفجر شريحة الورق . وبقراءة ضغط الهواء يتم تحديد قوة الانفجار وتكرر التجربة عدة مرات ويأخذ المتوسط .

5- تعيين درجة البياض :

تستخدم هذه الطريقة لتعيين درجة البياض للورق الأبيض والغير مصبوغ . وتعتبر درجة البياض مقياس لمعامل الانعكاس بالمقارنة مع مادة قياسية مثل أكسيد الماغنسيوم . وفي التجربة يتم إسقاط شعاع ضوئي معلوم الشدة على سطح عينة من الورق ثم يقاس شدة الإشعاع الضوئي المنعكس عند 45°م وتقارن هذه الشدة بشدة الشعاع المنعكس من المادة القياسية وتعين درجة البياض كنسبة مئوية .

6- تعيين نسبة الالفاسليلوز :

يعرف الالفاسليلوز هنا على أنه الجزء من ألياف الورق الذي يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم 17.5% وفي التجربة تتم معاملة وزن معلوم من الورق بمحلول 17.5% هيدروكسيد صوديوم ولمدة 10 دقائق . يجفف بعدها الخليط بالماء المقطر وحتى يصل تركيز هيدروكسيد الصوديوم إلى 7.3% ثم تترك لمدة ساعة . يتم بعدها فصل الالفاسليلوز بالترشيح وتعيين كميته حجمياً بعد أكسدته بثاني كرومات البوتاسيوم .

7- تعيين نسبة الرماد المتبقي بعد الحرق :

الرماد المتبقي بعد الحرق يمثل المكونات المعدنية التي قد تكون موجودة في اللب الذي صنع منه الورق أو مواد غير عضوية تخلفت عن كيمياويات تصنيع الورق أو مواد غريبة النقطت بواسطة الورق خلال عملية التصنيع .

وتجرى التجربة بوزن بوتقة فارغة وتغطيتها ثم حرقها عند 900°م حتى ثبات الوزن . ثم تترك لتبرد في جو جاف ثم تنقل إليها عينة من الورق ويعاد وزنها ثم توضع في الفرن الحراري عند 100°م وبدون غطاء ثم ترفع درجة الحرارة تدريجياً إلى 900°م ثم تحسب نسبة الرماد المتبقي إلى نسبة العينة الخالية من الرطوبة .

الأسئلة

- 1- أشرح مراحل صناعة الورق ؟
- 2- أكتب مذكرات عن :
 - أ- طريقة كرافت .
 - ب- الطريقة الميكانيكية .
 - ج- طريقة الكبريتيت الحامضية .
- 3- أذكر مراحل تحويل اللب إلى ورق ؟
- 4- أشرح الاختبارات الخاصة بالورق ؟

الباب الثالث عشر

صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

الباب الثالث عشر

صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك

أولاً : الكبريت :

لقد كان الكبريت أو Brime Stone (بمعنى الحجر الذي يشتعل) من أول العناصر الكيميائية التي عرفها الإنسان فهو يوجد على حالته الحرة فى تلك المناطق ذات النشاط البركاني الكبير مثل جزيرة صقلية والمكسيك واليابان . فالكبريت يوجد باستمرار فى البراكين النشطة .

ومن المحتمل أن يكون تكوين الكبريت نتيجة التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين . توجد كبريتيدات الغازات فى رواسب طبيعية عديدة وهى تعتبر خامات ذات قيمة عالية الحصول على هذه الفلزات فمثل :

1. الجالينا PbS

2. السينابار HgS

3. الزنك بلند ZnS

4. مركبات النحاس مع الكبريت :

يوجد الكبريت أيضاً فى بعض الكبريتات غير الذائبة وأهمها:

1. كبريتات الكالسيوم (الجبس $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

2. كبريتات الباريوم (الباريتا $BaSO_4$) .

كما يوجد الكبريت فى كثير من المواد التى تنتجها الكائنات الحية على

وجه الخصوص فى بعض البروتينات مثل صفار البيض .

الحصول على الكبريت من المناجم Sulphur Mining :

1- لقد كانت الطرق المستخدمة لاستخلاص الكبريت من مناجمه من سنوات عديدة تمثل طرقاً غير اقتصادية لأن بعض الكبريت كان يحترق أثناء العملية . فى هذه الطريقة كانت تصهر الرواسب الكبريتية وذلك لفصلها عن بقية الصخور البركانية . ثم يتم تقطير الكبريت بعد ذلك ويجمع بخار الكبريت فى غرف مبطنة بالحجر . فعند تبريد هذه الأحجار تترسب دقائق الكبريت الصلب على حوائط هذه الغرف (Flowers) وعند رفع درجة الحرارة يتكثف بخار الكبريت على هيئة سائل الذي يمكن تحويله إلى أصابع إسطوانية صلبة تباع فى السوق على هذه الصورة .

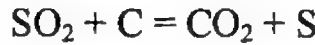
2- أمكن الحصول على الكبريت من مناجمه حديثاً بطريقة عملية فقد أمكن الحصول على الكبريت من الرواسب التي توجد على عميق 200-400 متر من سطح الأرض وذلك عن طريق استخدام ثلاثة أنواع من الأنابيب المتداخلة فى بعضها.

يمرر البخار فوق المسخن (مسخن لدرجة 170° م) تحت ضغط عال خلال الأنبوبة الخارجية إلى أسفل ، يعطى هذا الماء الساخن كمية كبيرة من الحرارة تكفى لصهر الكبريت وحفظه على حالته السائلة . يدفع الكبريت السائل بقوة ضغط بخار الماء خلال الأنبوبة الوسطى وذلك عن طريق إمرار تيار من الهواء خلال الأنبوبة الداخلية تحت ضغط عالي .

بهذه الطريقة يمكن الحصول على مجرى من الكبريت السائل غير المخلوط بالماء الذي يخرج إلى سطح الأرض . يستم جميع هذا

الكبريت السائل في حجرات خشبية حتى تجمده . يحتاج الكبريت الذي يحضر بمثل هذه الطريقة إلى عمليات تنقية أخرى من الشوائب.

3- يمكن إنتاج الكبريت أيضاً من ثاني أكسيد الكبريت الذي تحتويه تلك الغازات متى تطرد من المصانع في العمليات التعدينية المختلفة وذلك باختزال ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريت بواسطة الكربون على هيئة فحم الكوك .



وتتم عملية الاختزال بسرعة عند درجة 1100°م .

من الجدير بالذكر أن هذا التفاعل طارد للحرارة ولهذا فهو لا يحتاج إلى حرارة خارجية من أجل استمراره . فعندما تصل درجة حرارة التفاعل إلى الدرجة المطلوبة يستمر التفاعل السابق حتى النهاية .

الأشكال التأصلية للكبريت :

إن خاصية التأصل (Allotropy) تعتبر خاصية عامة تتميز بها كل عناصر عائلة الأكسجين . فقد أمكن التعرف على أشكال عديدة في حالات بلورية مختلفة للكبريت . كما أمكن التمييز بين ثلاثة أشكال للكبريت في الحالة السائلة . ومع ذلك فإننا سوف نناقش أهم شكلين تأصليين للكبريت في حالته البلورية وشكلين تأصليين للكبريت في حالته السائلة .

عند درجة الحرارة العادية يوجد الكبريت على حالة بلورات صفراء شفافة شكلها بلوري ينتمي إلى مجموعة البلورات المعينة Rhombic Crystals والتي توجد فيها الوحدات الجزيئية على هيئة الحلقات الثمانية S₈.

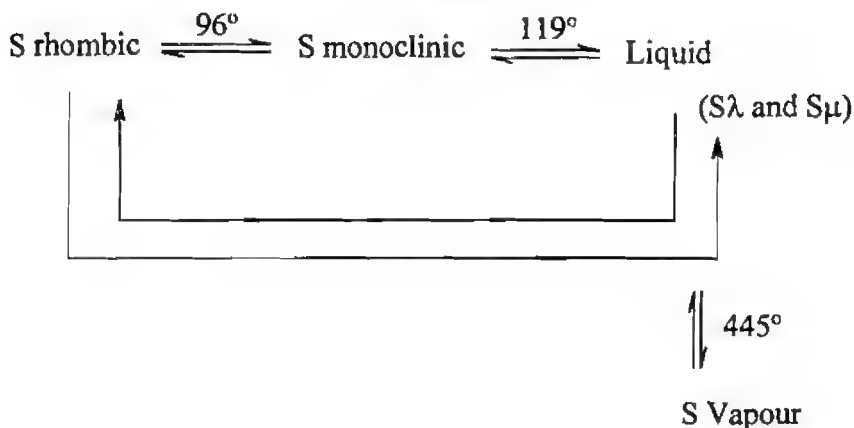
وإذا تم تسخين هذه البلورات المعينة عند درجة حرارة أعلى من 96°م فإنها تفقد شفافيتها . وينتج من تمددها انخفاض في كثافتها ثم تتكون بعد ذلك عدد كبير من البلورات وحيدة الميل Monoclinic Crystals وذلك بعد أن تنظم الحلقات الثمانية S₈ نفسها للتخذ مكانها في الشكل البلوري الجديد . ويمثل الشكل البلوري وحيد الميل للكبريت الحالة الثانية له عند درجات الحرارة التي تتدرج من 96°م حتى درجة إنصهاره وهي 119°م ، حيث أنها تتحول فوق هذه الدرجة إلى سائل أصفر خفيف . يغلب في تركيبه وجود هذه الوحدات الثمانية S₈ . فإذا استمر ارتفاع درجة الحرارة لهذا الكبريت السائل فإن لزوجته تزداد حتى يصل درجة الحرارة إلى 200°م . عند هذه الدرجة تكون لزوجة الكبريت السائل عالية جداً لدرجة أن السائل لا يمكن صبه . كما يتغير اللون في نفس الوقت من لون بني إلى لون بني محمر (غامق) .

ولقد فسرت الزيادة في لزوجة الكبريت السائل عند التسخين إلى أنه بعملية التسخين هذه يتم تكسير الوحدات الجزيئية S₈ التي توجد على هيئة حلقات . فتصبح هذه الوحدات على هيئة سلاسل من ذرات الكبريت المتصلة ببعضها .

في العادة يطلق على الكبريت السائل الذي يحتوى على الحلقات الثمانية S₈ بالكبريت S₈ وعلى الكبريت السائل الذي يحتوى على سلاسل الكبريت بالكبريت S_μ .

يصبح الكبريت عند درجة حرارة أعلى من 250°م أقل لزوجة وتقل هذه اللزوجة بالتدرج مع ارتفاع درجة الحرارة حتى تصل درجة الحرارة إلى درجة غليان الكبريت 445°م . فعندها يمكن صب الكبريت السائل بسهولة ، ومن الجدير بالذكر أنه عند صب الكبريت المغلي في وعاء به ماء فإننا نحصل على صورة أخرى من صور الكبريت تشبه المطاط الشفاف

يطلق عليها اسم Plastic Sulphur التى تحتوى على نفس النسبة من S_{μ} S_{λ} كما توجد فى الكبريت المغلي .



عند درجة الغليان يتكون بخار الكبريت من الجزيئات S_8 ولكن عند درجة حرارة أعلى فإن هذه الجزيئات تتفكك وتتحول إلى جزيئات أصغر S_2 . يمثل المخطط السابق حالات الانتقال المختلفة للأشكال التآصلية للكبريت.

الكبريت الغروي :

عند تحميص محلول من الثيوكبريتات ، يتكون راسب أبيض مصفر من لبن الكبريت Milk of Sulphur لا يمكن ترشيحه . يمكن ترسيب هذا الراسب من المحلول بإضافة كلوريد الصوديوم مع استخدام Centrifuging.

استخدامات الكبريت :

يستخدم الكبريت فى صناعة ثاني أكسيد الكبريت الذي يستخدم فى عمليات تبييض القش والصوف وغيرها . وفى صناعة الكبريتات التى

تستخدم فى تبييض ألياف الخشب وغيرها . كما يستخدم فى صناعة حامض الكبريتيك .

يستخدم الكبريت كذلك فى صناعة ثاني كبريتيد الكربون CS₂ كما يستخدم الكبريت النقي فى صناعة البارود gunpowder وفى صناعة الثقاب كما يستخدم فى ultramarine فى صناعة مادة الميناء enamels وفى صناعة نوع من الأسمنت يسمى c metal-glass cements وهو عبارة عن (S+Fe+NH₄Cl) كما يستخدم بودرة الكبريت كمبيد حشري ، كذلك يستخدم الكبريت فى الطب وفى تحضير كثير من المركبات العضوية ذات الأهمية الصناعية مثل الأصباغ .

مركبات الكبريت مع الهيدروجين :

كبريتيد الهيدروجين :

تحضيره :

عندما يمرر الهيدروجين فوق الكبريت المغلي فإن الغازات الناتجة تحتوى على كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين التى تحول ورقة مبللة بخلات الرصاص إلى اللون الأسود وذلك لترسيب كبريتيد الرصاص PbS . إذا سخن كبريتيد الهيدروجين فإنه يتفكك جزئياً مع ترسيب الكبريت كما يتضح من المعادلة الآتية :



يحضر كبريتيد الهيدروجين دائماً بواسطة التفاعل بين حامض الهيدروكلوريك المخفف وكبريتيد الحديدوز .



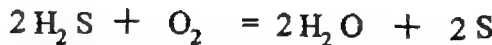
يتم هذا التفاعل فى جهاز كب Kipp's apparatus حتى يمكن إيقاف التفاعل من الاستمرار فى أى لحظة . كما يمكن غسل غاز كبريتيد الهيدروجين بالماء قبل الاستعمال . ولكن الغاز المحضر بهذه الطريقة يحتوى على بعض من غاز الهيدروجين كشوائب . ولذلك فإن الغاز النقي يمكن الحصول عليها بمعالجة كبريتيد الكالسيوم بحامض الهيدروكلوريك .



خواصه :

كبريتيد الهيدروجين عبارة عن غاز عديم اللون ذو رائحة قوية مثل رائحة البيض الفاسد ، وهو سام .

ويمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة -61°م . ومحلول الغاز فى الماء ذو تأثير حامضي . كما يمكن طرد غاز كبريتيد الهيدروجين من الماء بالغليان ولكن عند التعرض للهواء فإن محلول الغاز فى الماء يتعكر وذلك لأن غاز كبريتيد الهيدروجين يتأكسد فى الهواء وفقاً للمعادلة الآتية :



ومن الجدير بالذكر أنه نظراً لسهولة أكسدة هذا الغاز فإنه يعتبر عامل مختزل قوي في محاليله المائية أو في محاليله الكحولية . يمكن تقدير H_2S بعملية معايرة له مع محلول من اليود .



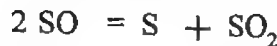
يتم ترسيب كثير من الفلزات على هيئة كبريتيدات وذلك بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محاليل أملاحها .
هذه الكبريتيدات يكون لها في الغالب ألوان مميزة . وتختلف في درجة نوباتها في حامض الهيدروكلوريك . كما يستخدم غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S ككاشف في التحليل النوعي .

مركبات الكبريت مع الأكسجين :

المركبات الأكسجينية للكبريت :

يكون الكبريت الأكاسيد والأحماض الأكسجينية الآتية :

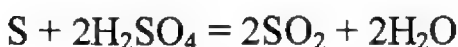
1- أول أكسيد الكبريت SO . يتكون هذا الغاز بتأثير التفريغ الكهربائي على خليط من ثاني أكسيد الكبريت وبخار الكبريت عند ضغط منخفض ، يكون هذا الغاز ثابتاً فقط عند درجة حرارة الغرفة ولكنه يتفكك عند $100^\circ C$ وفقاً للمعادلة الآتية :



- 2- ثالث أكسيد ثنائي الكبريت S_2O_3 Sulphur Sesquioxide يكون هذا الأكسيد عند إذابته في الماء حمض الهيبوكبريتوز $H_2S_2O_4$.
- 3- ثاني أكسيد الكبريت SO_2 . وهو عبارة عن أنهيدريد حمض الكبريتوز H_2SO_3 .
- 4- ثالث أكسيد الكبريت SO_3 ، وهو أنهيدريد حمض الكبريتيك H_2SO_4 .
- 5- سابع أكسيد الكبريت S_2O_7 Sulphur heptoxide وهو أنهيدريد حمض الفوق ثنائي الكبريتيك $H_2S_2O_8$ Perdi-Sulphuric acid .
- 6- رابع أكسيد الكبريت SO_4 . وهو أنهيدريد حمضي فوق أحادي كبريتيك H_2SO_5 permono-sulphuric acid (Caro's acid) .

ثاني أكسيد الكبريت :

عندما يستخن الكبريت في الهواء فإن يحترق بلهب أزرق منتجاً ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ، وقليل من ثالث أكسيد الكبريت الصلب SO_3 الذي يحول شكل الغاز إلى سحابة بيضاء . ويحضر ثاني أكسيد الكبريت في المعمل عن طريق إختزال حامض الكبريتيك فإذا سخن الحامض المركز مع النحاس أو الزئبق أو الفضة أو الكبريت أو الفحم يتكون ثاني أكسيد الكبريت .



ويعتبر التفاعل بين حامض الهيدروكلوريك والكبريتات من أسهل الطرق للحصول على ثاني أكسيد الكبريت .



خواص ثاني أكسيد الكبريت :

ثاني أكسيد الكبريت غاز عديم اللون أثقل من الهواء له رائحة نفاذة وهو سام . يكون انغاز عند الضغوط المرتفعة سائل عديم اللون يغلى عند درجة -10°م . وعند تبخير هذا السائل بسرعة فإنه يتجمد ويتحول إلى صلب يشبه الثلج ينصهر عند درجة -73°م ومن الجدير بالذكر أن ثاني أكسيد الكبريت السائل له كثافة نوعية Specific Gravity تساوى 1.434 عند درجة الصفر المئوي .

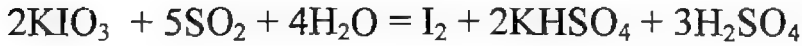
تذوب كثير من المواد مثل اليود والكبريت والفسفور والبلمرات وبعض الأملاح في ثاني أكسيد الكبريت السائل .

حامض الكبريتوز : Sulphurous Acid :

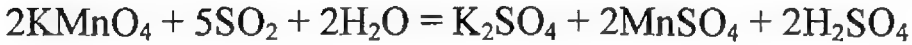
يذوب ثاني أكسيد الكبريت في الماء بسهولة بنسبة 45 حجم إلى واحد حجم من الماء عند درجة حرارة 15°م مكوناً سائل له رائحة قوية لغاز ثاني أكسيد الكبريت وهذا السائل حمضي التأثير على عباد الشمس .

ومن المحتمل أن هذا المحلول يحتوى على الحامض الغير ثابت H_2SO_3 ومن الملاحظ أنه عند غلي هذا المحلول يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت ، ومن الجدير بالذكر أن محلول حامض الكبريتوز له أهمية كبيرة في عمليات التبييض . فهو يستخدم في عمليات تبييض المواد التى تتآكل باستخدام الكلور مثل الصوف المبلل والورق .

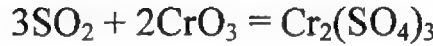
يعتبر حامض الكبريتوز والكبريتيتات من العوامل المختزلة القوية فهي تختزل يودات البوتاسيوم وينفصل اليود .



وباستخدام عملية معايرة لليود الذي خرج من التفاعل السابق فإنه يمكننا تقدير كمية ثاني أكسيد الكبريت الذي دخل إلى التفاعل . يزيل ثاني أكسيد الكبريت لون محلول من برمنجانات البوتاسيوم .



كما تتحول ورقة مبللة بمحلول حمض لبيكرومات البوتاسيوم (الصفراء) إلى اللون الأخضر إذا تعرضت إلى غاز ثاني أكسيد الكبريت وذلك لتحويلها إلى أملاح حامض الكروميك .



الكبريتيتات Sulphites :

حامض الكبريتوز من الأحماض ثنائية القاعدية Dibasic acid ولهذا فهو يكون سلسلة من الأملاح : MHSO_3 and M_2SO_3 . كما يعطى محلول من كبريتيت الصوديوم $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ محلولاً قوياً التأثير على عباد الشمس . يكون راسباً أبيض بإضافة كلوريد الباريوم إليه .

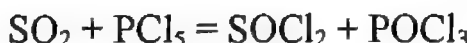
ومن الجدير بالذكر أنه عند إمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت فوق بللورات من كربونات الصوديوم $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ فإن يتكون نوع آخر من الأملاح $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ميتابيكبريتيت الصوديوم Sodium metabisulphite الذي يستخدم في التصوير الفوتوغرافي .

من الملاحظ أنه عند تسخين كبريتيت الصوديوم الجاف إنها تتحول إلى كبريتات وكبريتيدات كما هو ممثل بالمعادلة الآتية :



كلوريد الثيونيل Thionyl Chloride :

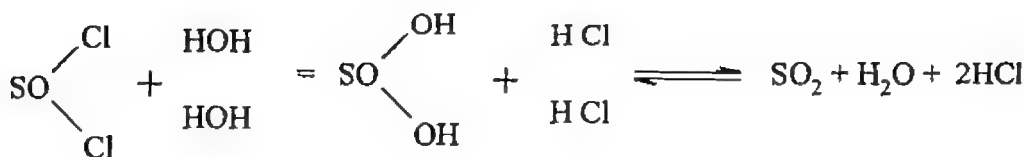
إذا أُمِرر ثاني أكسيد الكبريت فوق خامس كلوريد الفوسفور PCl_3 ، فإنه يتكون سائل يعطى بعد التقطير التجزيئي كلوريد الثيونيل (درجة غليانه 107°م) .



كما يمكن صناعة كلوريد الثيونيل بإضافة ثالث أكسيد الكبريت إلى كلوريد الكبريت S_2Cl_2 عند درجة حرارة $75-80^\circ\text{م}$ ثم إمرار تيار من غاز الكلور خلال المخلوط من أجل تحويل الكبريت الذي ينفصل إلى كلوريد الكبريت ثنائية.



كلوريد الثيونيل عبارة عن سائل عديم اللون ينتج سحب بيضاء عند تعرضه لبخار الماء وهو يتما وفقاً للمعادلة الآتية :



تركيب حامض الكبريتوز :

إن تكوين حامض الكبريتوز بتفاعل الماء مع كلوريد الثيونيل يجعلنا نقترح أن تركيبه يأخذ شكل صيغة كيميائية منتظمة Symmetrical HO.SO.OH formulate كذلك وجد أنه بتأثير كلوريد الثيونيل على

الكحول الإيثيلي نحصل على ثنائي إيثيل الكبريت diethyl Sulphite EtO.SO.OEt منتظم التركيب .

ومن الجدير بالذكر أنه في عملية أكسدة الماركبتان EtSH mercaptan بواسطة حامض النيتريك المخفف فإننا نحصل على إيثيل حامض السلفونيك Ethyl Sulphonic acid EtSO_3H الذي يعطى إستر EtSO_3Et . كذلك يمكن الحصول على الأخير بتفاعل كبريتيت الصوديوم مع يوديد الإيثيل Ethyl iodide .

ومن الملاحظ أنه في حامض السلفونيك توجد مجموعة الإيثيل على إتصال مباشر مع ذرة الكبريت كما هو الحال في الماركبتان . وعلى هذا الأساس فإن حامض الكبريتوز حينئذ يظهر على صورتين مختلفتين في التركيب ، أولهما الصورة المنتظمة التركيب HO.SO.OH وثانيهما صورة (حامض السلفونيك) $\text{H.SO}_2\text{OH}$.

استخدامات ثاني أكسيد الكبريت :

يستخدم ثاني أكسيد الكبريت في صناعة حامض الكبريتيك كذلك يستخدم كمادة مبردة في عمليات التبريد refrigeration كما يستخدم كمذيب في عمليات استخلاص الغراء والجلاتين وفي عملية حفظ اللحوم والخمور .

كذلك ثاني أكسيد الكبريت يمنع نمو كثير من الطحالب ويستطيع القضاء على بعض أنواع الجراثيم . ولهذا فقد كان يستخدم في عمليات التبخير وذلك لطبيعته السامة ، ولكن الآن يستخدم الفورمالدهيد بدلاً منه . تستخدم كمية كبيرة من ثاني أكسيد الكبريت في تحضير كبريتيت الكالسيوم الهيدروجينية الذي يستخدم في صناعة الورق من لب الخشب .

ثاني أكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك :

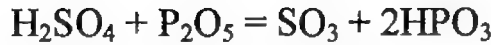
ثالث أكسيد الكبريت :

ينتج ثالث أكسيد الكبريت عندما يمرر خليط من ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين فوق عامل مساعد مثل الأسبستوس المغطى بطبقة من البلاتين أو أكاسيد الحديد أو النحاس أو الكروم أو خامس أكسيد الفاناديوم عند درجة 600-700°م .

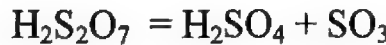


ومن الجدير بالذكر أن التفاعل السابق يوجد في حالة إتزان وذلك لأنه تفاعل عكسي . من أجل الحصول على كمية وفيرة من ثالث أكسيد الكبريت يجب أن يستخدم زيادة من الأكسجين .

يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت بتسخين حامض الكبريتيك مع خامس أكسيد الفوسفور .



كذلك يمكن الحصول على الغاز بكميات محدودة وذلك بتقطير حامض الكبريتيك المدخن fuming sulphuric acid في أوعية خاصة ثم بعد ذلك يجمع الغاز في مستقبلات باردة بواسطة freezing mixture .



وإذا سخنت كبريتات الصوديوم الهيدروجينية عند درجة 300°م فإنها تكون بيروكبريتات pyro-sulphate التي تطرد ثالث أكسيد الكبريت إذا استمر تسخينها حتى درجة الاحمرار .



خواص ثالث أكسيد الكبريت :

يوجد ثالث أكسيد الكبريت على أكثر من صورة ، فالحالات مثل الذي يمكن الحصول عليه بإسالة الغاز يغلي عند 44.52°م . يتجمد هذا السائل بالتبريد ويتحول إلى بلورات شفافة تنصهر من 16.0°م وتسمى هذه الصورة من صور ثالث أكسيد الكبريت $\alpha\text{-SO}_3$ ومن الجدير بالذكر أنه عند السماح لـ $\alpha\text{-SO}_3$ بالبقاء لبعض الوقت في جو يحتوى على آثار من بخار الماء فإنه يكون بلورات حريرية تشبه خيوط الأسبستوس تسمى BSO_3 . ولكن عند درجة 50°م تتحول الصورة β ببطئ إلى الصورة .

لقد أمكن الوصول إلى الصيغة الكيميائية لثالث أكسيد الكبريت SO_3 عن طريق تعيين كثافته البخارية .

عند إمرار ثالث أكسيد الكبريت خلال أنابيب مسخنة لدرجة الإحمرار فإنه يتفكك معطياً حجمين من ثاني أكسيد الكبريت SO_2 وحجم واحد من الأكسجين ومن الملاحظ أن هذه الغازات لا تتحد ثانية مع بعضها بالتبريد وفي عدم وجود عامل مساعد .

يمتص ثالث أكسيد الكبريت الصلب بخار الماء الموجود في الهواء معطياً سحباً بيضاء كثيفة تتكون من رذاذ من حامض الكبريتيك .



يذوب ثالث أكسيد الكبريت في الماء منتجاً صوتاً عالياً كما تتصاعد كمية كبيرة من الحرارة ولكنه يذوب بهدوء في حامض الكبريتيك المركز ، بعد

ذلك يتم تجميد الحامض المدخن بالتبريد ليعطي بلورات عديمة اللون من بيروحامض الكبريتيك Pyrosulphuric acid $H_2S_2O_7$. ينصهر عند درجة 35°م .

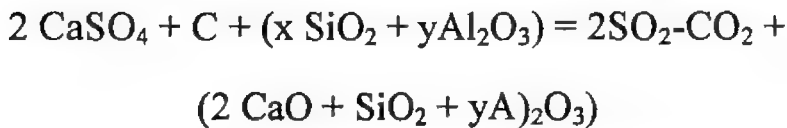
يتفاعل ثالث أكسيد الكبريت بشدة مع أكسيد الباريوم barayta لدرجة أن تصل كتلة أكسيد الباريوم حمراء متوهجة .



صناعة حمض الكبريتيك :

(1) طريقة التلامس Contact process :

يتم الحصول على ثاني أكسيد الكبريت أساساً من تسخين كبريتيد الحديدوز Iron pyrites أو الكبريت الخام . كذلك يمكن الحصول على ثاني أكسيد الكبريت عن طريق تسخين كبريتات الكالسيوم والفحم تسخيناً شديداً كما تستخدم المواد المتبقية في صناعة الأسمنت .



في هذه الطريقة يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع أكسجين الهواء الجوي في وجود عامل مساعد فإذا استخدمنا البلاتين يجب تنقية الغازات المستعملة بمنتهي الحرص وإلا فإن البلاتين سوف يفقد نشاطه أو يتسمم (Posoned) . في المصانع الحديثة تستخدم خامس أكسيد الفاناديوم المثبت فوق حبيبات السيليكا كعامل مساعد .

يمرر خليط من ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء فوق العامل المساعد الصلب عند درجة 400 إلى 500°م ثم بعد ذلك تمرر في حبرات

خاصة لإزالة الأتربة من الغازات المتفاعلة . ثم بعد ذلك تغسل بالماء وتجفف عن طريق حمامات من حامض الكبريتيك المركز .

وحيث أن التفاعل يكون طارداً للحرارة فإن الحرارة الناتجة يجب التخلص منها من أجل حفظ درجة حرارة التفاعل عند درجة ثابتة .

كما تستخدم كمية من هذه الطاقة الحرارية في تسخين الغازات الداخلة في التفاعل ورفع درجة حرارتها إلى الدرجة المطلوبة .

بما أن التفاعل يكون عكسياً فيجب أن تبقى درجة الحرارة منخفضة كلما أمكن ذلك من أجل الحصول على تفاعل تام يتحول فيه كل ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت .

تمرر نواتج التفاعل المتكونة من ثالث أكسيد الكبريت والنيتروجين المتبقي من الهواء الجوي خلال حامض كبريتيك مركز بدرجة 98% ثم يضاف الماء بعد ذلك من أجل الحفاظ على هذا التركيز .

فيذا مرر ثالث أكسيد الكبريت خلال الماء فإن بخار الماء يتحد مع ثالث أكسيد الكبريت مكوناً سحباً بيضاء ، التي تمتص ببطئ .

ومن الجدير بالذكر أن حامض الكبريتيك المدخن (Oleum) الذي يحتوى على زيادة من ثالث أكسيد الكبريت (Up to 65%) الذائبة في حامض الكبريتيك المركز ، يمكن الحصول عليه عن طريق عملية التلامس . إن الحامض الذي ينتج بهذه الطريقة يكون نقياً ومركزاً ولا يحتاج إلى أى معالجة أخرى قبل الاستعمال .

1- طريقة الغرف الرصاصية :

في هذه الطريقة يتم التفاعل في الغرف الرصاصية بين ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء الجوي في وجود بخار الماء فوق مسخن وأكاسيد

النيتروجين (nitrous fumes) . وتبدأ الطريقة بحرق البيريت فى أفران حجرية تسمى (pyrite burners) .

تتم عملية إمداد هذه الأفران بالهواء بانتظام عن طريق فتح أبواب فوق وتحت طبقات البيريت . تمرر الغازات الناتجة بعد عملية الاحتراق هذه (7% SO_2 ، 10% O_2 ، 83% N_2) خلال حبرات خاصة للتخلص من الأتربة . ثم بعد ذلك تمرر خلال فرن حامض نيتريك التى يوجد بداخلها أوعية تحتوى على نترت الصوديوم وحامض الكبريتيك . تمد هذه الأوعية التفاعل بما يلزمه من أكاسيد النيتروجين .

فى المصانع الحديثة يتم إمداد التفاعل بأكاسيد النيتروجين وذلك عن طريق أكسدة غاز النشادر . تمرر الغازات بعد ذلك عند درجة حرارة 300-400°م فى برج Glover وهو عبارة عن برج من الرصاص مغلف بطبقة من الأحجار التى تقاوم الأحماض . يمرر فى هذا البرج تيارين من الحامض أحدهما تركيزه (65-70% H_2SO_4) يأتي من الغرف الرصاصية والثاني له تركيز أعلى (78% H_2SO_4) يحتوى على أكاسيد النيتروجين على هيئة نيتروحامض الكبريتيك (Nitro Sulphuric Acid) الي يأتي من برج Gaylussac .

وظيفة البرج

إن وظيفة برج Glover تتركز فى ثلاث خطوات :

- (1) تبريد الغازات الناتجة بعد عملية الاحتراق حتى تصل درجة حرارتها إلى 50-80°م وذلك قبل دخولها إلى الغرف .

(2) تتم إزالة أكاسيد النيتروجين من الحامض القادم من أبراج Gaylussac وذلك عن طريق تخفيفها بالحامض القادم من الغرف الرصاصية والتسخين .

(3) تتم عملية التركيز للحامض القادم من الغرف الرصاصية حتى تصل درجة تركيزه إلى 78% الذي يباع على هذه الصورة أو يمكن استخدامه في أبراج Galyussac مرة أخرى .

تمرر بعد ذلك الغازات القادمة من برج Glover عن طريق أنابيب رصاصية حتى تصل إلى أول الغرف الرصاصية .

يستخدم الرصاص في صناعة هذه الغرف وذلك لأن الرصاص يغطي بطبقة من كبريتات الرصاص الغير ذائبة عند تفاعله مع حامض الكبريتيك . يمرر الغاز أو بخاره على هيئة رذاذ خلال هذه الغرف الرصاصية من أجل تكوين حامض الكبريتيك بتفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء .

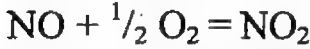
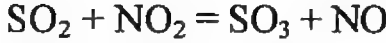
تحتوي الغازات الخارجة من آخر غرفة من الغرف الرصاصية على النيتروجين والأكسجين ومعظم أكاسيد النيتروجين التي يمكن تمريرها بعد ذلك خلال برج Gaylussac الذي يمر فيه 78% من حامض الكبريتيك المركز البارد من أجل تحويل أكاسيد النيتروجين إلى نيتروحامض الكبريتيك وبذلك فلا يكون هناك أي فقدان لأكاسيد النيتروجين .

يتم بعد ذلك ضخ حامض النيتروكبريتيك إلى برج Glover لإتمام عملية Denitration . وأخيراً يسمح للغازات الأخرى بأن تتصاعد خلال مدخنة للتخلص منها .

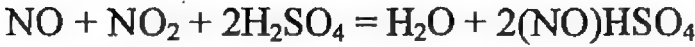
ميكانيكية التفاعل في الغرف الرصاصية :

إن الميكانيكية الحقيقية لهذه الطريقة لا زالت غير واضحة ولكن يمكننا أن نلخص التفاعلات التي تحدث في هذه العملية كالآتي :

فى الغرف الرصاصية :



فى برج Gaylussac يتكون (Nitrosyl Sulphuric Acid) :



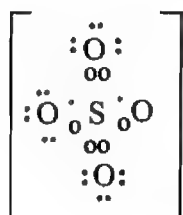
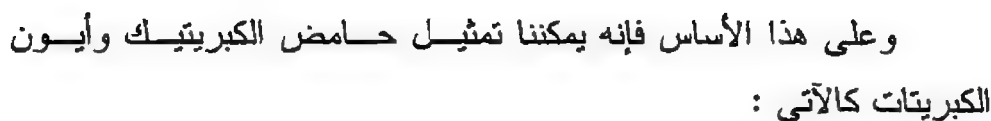
فى برج Glover يتم التفاعل العكسى للمعادلة السابقة وذلك عند إضافة الماء إليها وتكون النتيجة تصاعد أكسيد النيتروجين ثانية .

خواص حمض الكبريتيك :

حامض الكبريتيك سائل عديم اللون يختلط بالماء بكل النسب ، كثافة الحامض تساوي تقريباً ضعف كثافة الماء (الكثافة النوعية 1.85) يتجمد عند درجة 10.4°م . عندما يسخن الحامض فإنه يبدأ فى التفكك عند درجة 200°م مكوناً ثالث أكسيد الكبريت SO_3 والماء .

فإذا استمرت عملية التسخين فإننا نحصل على حامض مركز تصل درجة تركيزه إلى 98.5% H_2SO_4 يتميز بأنه له درجة غليان ثابتة تصل إلى 317°م .

من الجدير بالذكر أن التركيب الإلكتروني لثالث أكسيد الكبريت SO_3 يمكن كتابته إذا أخذنا فى الاعتبار أن ذرة الأكسجين تضيف نفسها إلى زوج الإلكترونات الحر الذي يوجد على ذرة الكبريت فى ثاني أكسيد الكبريت .



1- الثبات :

2- قوة الحامض :

327



كما أن ثابت تأينه الثاني يكون أكثر بكثير عن ثابت تأينه الأول وهذا يدل على أن الأيون HSO_4^- يتأين بسرعة .



3- تأثيره في إزالة الماء Dehydrating Action :

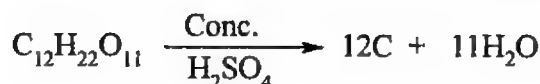
يعتبر حامض الكبريتيك المركز عاملاً قوياً في إزالة الماء ولهذا فهو كثيراً ما يستخدم في عمليات تجفيف الغازات المختلطة ببخار الماء وذلك إذا كانت هذه الغازات لا تتفاعل مع الحامض . إن الحرارة المتصاعدة عند خلط الماء بحامض الكبريتيك المركز تجعل من هذه العملية خطراً حقيقياً إذا لم تتم باحتراس .

يجب إضافة الحامض الكثيف بالتدريج إلى الماء الأقل كثافة كما يجب استمرار التقليب أثناء عملية الإضافة . ومن الخطر بمكان إضافة الماء إلى الحامض المركز .

وأكثر من هذا أنه لا يجب إضافة الحامض المركز الساخن إلى الماء إلا إذا كانت هناك كمية وفيرة من الماء لكي تنتشر فيها الحرارة المتصاعدة . وتقدر حرارة ذوبان الحامض في الماء بحوالي 19 كيلو سعر/للجزيغرام .

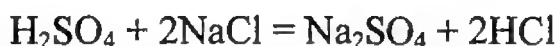
ومن الجدير بالذكر أنه عند درجات الحرارة المنخفضة فإن الحامض يكون هيدرات مع الماء مثل $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الذي ينصهر عند 8.6°C ، $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ الذي ينصهر عند -34.5°C ، $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ الذي ينصهر عند -28.4°C .

كذلك يمكن إزالة الماء من كثير من المركبات العضوية عن طريق حامض الكبريتيك المركز . فمثلاً يتفحم السكر Sucrose بسرعة بإضافة حامض الكبريتيك إليه .



4- تأثير الحامض على أملاح الأحماض الأخرى :

يحل حامض الكبريتيك محل الأحماض الأخرى في أملاحها ليس فقط محل الأحماض الضعيفة مثل حامض البوريك أو كبريتيد الهيدروجين ولكن أيضاً محل الأحماض القوية مثل كلوريد الهيدروجين وحامض النيتريك . في الحالات الأخيرة يتم إحلال حامض الكبريتيك محل هذه الأحماض وذلك لأنها متطايرة بينما يكون حامض الكبريتيك غير متطايرة عند درجات الحرارة العادية .



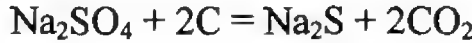
5- تأثيره في عمليات الأكسدة :

يعتبر حامض الكبريتيك المركز عامل مؤكسد قوى عند درجات الحرارة المرتفعة ، ولكن عند درجات الحرارة العادية فهو عامل مؤكسد متوسط فقط .

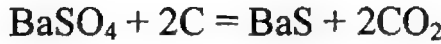
في هذه العمليات يختزل الحامض إلى ثاني أكسيد الكبريت أو إلى كبريتيد الهيدروجين معتمداً على قوة العامل المختزل . فمثلاً يختزل فلز النحاس حامض الكبريتيك الساخن إلى ثاني أكسيد الكبريت بينما يختزله الخارصين إلى كبريتيد الهيدروجين .

الكبريتات :

تذوب معظم كبريتات الفلزات فى الماء ما عدا كبريتات الكالسيوم ،
والاسترنتشيوم والباريوم والرصاص والزنابقوز والفضة ، تختزل الكبريتات
بسهولة إلى الكبريتيدات إذا سخن الملح الصلب مع الكربون (فحم الكوك) .



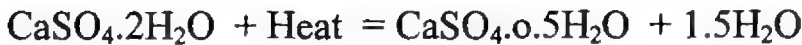
بهذه الطريقة فإنه يمكن تحويل كبريتات الباريوم الغير الذائبة إلى
أملاح ذائبة .



يتفاعل كبريتيد الباريوم الناتج مع الأحماض القوية ليعطي كبريتيد
الهيدروجين ومحلول ملح الباريوم مع هذا الحامض مثل كلوريد الباريوم
ونترات الباريوم فإنها تحضر بهذه الطريقة .

توجد كبريتات الكالسيوم فى الطبيعة على هيئة الملح اللامائي
 CaSO_4 وعلى هيئة الجبس $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gypsum .

عند تسخين الجبس حتى يفقد $4/3$ كمية الماء الموجودة به فإننا نحصل
على ملح يحتوى على نصف جزئ من الماء يسمى بلاستر باريس
. Plaster of paris



عندما يخلط بلاستر باريس مع الماء يحدث التفاعل العكسي وتتجمد
المواد المتفاعلة وتتحول إلى كتلة صلبة (Plaster cast) عندما تتم عملية
إزالة الماء من الجبس بالتسخين الشديد فإننا نحصل على الملح اللامائي

(dead burnt gypsum) من الجدير بالذكر أن هذا الناتج الأخير لا يمتص الماء بسهولة .

ولكن بالتسخين الهين للجبس تحت ضغط منخفض فإننا نحصل على كبريتات الكالسيوم اللامائية التي تحتوى على مسام عديدة ، تمتص الماء ولذا فهي تستخدم فى عمليات التجفيف .

أما كبريتات الصوديوم المائية . $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ والتي غالباً ما تسمى ملح جلوفر Glauber's Salt يتحول هذا الملح إلى الملح اللامائي بالتسخين .

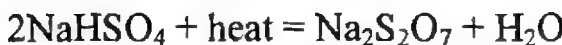
كبريتات الماغنسيوم المائية $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ التى يمكن الحصول عليها بواسطة عملية بلورة للمحلول المائي لبعض مياه الينابيع .

يستخدم هذا الملح فى صناعة الأقمشة التى تقاوم الحرائق . كما يستخدم فى صناعة الورق كما أنه يستخدم أيضاً فى الطب كمسهل (Epsom Salt) .

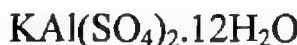
تستخدم كبريتات الباريوم غالباً وفى بعض الأحيان مخلوط مع ثاني أكسيد التيتانيوم فى صناعة البوية البيضاء . كما تستخدم Lithophone وهو خليط كبريتات الباريوم وكبريتيد الزنك فى صناعة البويات الداخلية .

على وجه العموم فإن كبريتات الفلزات تتميز بثباتها الحراري ما عدا تلك الكبريتات لبعض الفلزات الثقيلة .

تفقد البيكبريتات لبعض الفلزات القلوية الماء وذلك عند تسخينها مكونة البيروكبريتات .



هناك كثير من الكبريتات الثنائية شبيهة بالألومنيوم . (alum)



التي تحتوى على كاتيونات وحيدة التكافؤ التي يمكن إحلالها محل أيون البوتاسيوم كذلك يمكن إحلال الألومنيوم بأى أيون ثلاثي التكافؤ .

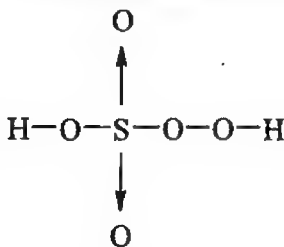
أحماض فوق الكبريتيك :

حامض البيركبريتيك Persulphuric acid :

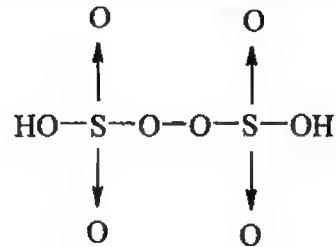
عندما يحلل محلول يحتوى على أيونات بيكبريتات HSO_4^- مثل محلول لبكبريتات البوتاسيوم أو الألومنيوم تحليلاً كهربياً بين قطبين من البلاطين فإن ينتج محلول له صفات أكسدة قوية . وقد فسرت قوة الأكسدة لهذا المحلول على وجود الأيون $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. وعند التخفيف بالماء فإننا نحصل على الأيون SO_5^{2-} . تسمى هذه الأيونات بأيونات البيركبريتات ، ويسمى $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ حمض فوق ثنائي الكبريتيك ، ويسمى H_2SO_5 وحمض فوق أحادي الكبريتيك كما يعرف الأخير باسم حامض كارو Caro's acid .

يتضمن تركيب هذه المركبات وجود مجموعة البيروكسي Peroxy التي تتكون من ذرتين من الأكسجين متصلين ببعضهما برابطة تعاونية واحدة ولهذا فإن هذه المركبات تعتبر عوامل مؤكسدة قوية .

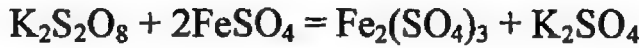
حامض فوق أحادي الكبريتيك



حامض فوق ثنائي الكبريتيك



ومن أمثلة تفاعل الأكسدة التي تقوم بها الفوق كبريتات أنها تطرد اليود من اليودات ، كذلك فهي تؤكسد أملاح الحديدوز إلى أملاح الحديدك .



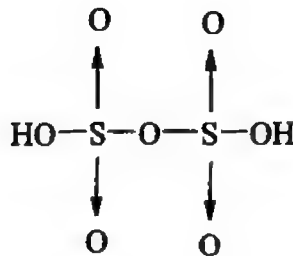
حامض البيروكبريتيك $H_2S_2O_7$: Pyro Sulphuric acid

يسمى هذا الحامض بالحامض المدخن (Oleum) وقد ذكرناه قبل ذلك في طريقة التلامس لتحضير حامض الكبريتيك .

يتكون هذا الحامض من تفاعل كميات متكافئة من ثالث أكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك المركز . ينصهر الحامض عند درجة 35°م إذا كان نقياً $H_2S_2O_7$. يعطى ثالث أكسيد الكبريت في وجود آثار من بخار الماء .

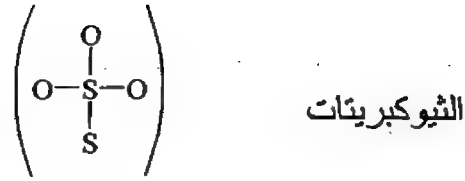


بالنسبة لتركيب حامض البيروكبريتيك فيمكن تمثيله كالاتي :

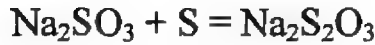


حامض الثيوكبريتيك $H_2S_2O_3$: Thio Sulphuric acid

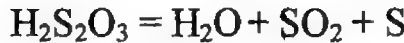
حامض الثيوكبريتيك نفسه يكون غير ثابت ولكن يمكن تحضير أملاحه بإضافة الكبريت إلى الكبريتات . يعتبر تركيب الثيوكبريتات مثل تركيب الكبريتات نفسها ولكن تحل ذرة كبريت محل ذرة من ذرات الأكسجين .



إن قدرة ذرة الكبريت على الإحلال محل ذرة الأكسجين ترجع إلى التشابه في التركيب الإلكتروني للذرتين . وتعتبر ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ من أهم أملاح حامض الثيوكبريتيك وذلك لأنها تستخدم في عمليات تبيض الأقمشة الفوتوغرافية . يمكن تحضير هذا الملح كما هو مبين بالمعادلة الآتية :



يتبلور الملح الأخير حاملاً معه خمس جزيئات من الماء مكوناً $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ومن الملاحظ أنه عند إضافة حامض قوي إلى الثيوكبريتات سواء كانت في الحالة الصلبة أو في محلول مائي فإن ثاني أكسيد الكبريت يتصاعد ويترسب الكبريت . من الواضح أن النواتج الأخيرة تنشأ من تفكك حامض الثيوكبريتات الغير ثابت .



قوائد حامض الكبريتيك

يستخدم حامض الكبريتيك بكميات كبيرة في الصناعة :

- 1- يتفاعل حامض الكبريتيك مع الأمونيا المتصاعدة من مصانع الكوك من أجل تكوين كبريتات الأمونيوم التي تستخدم كسماد . كما يتفاعل الحامض مع فوسفات الكالسيوم الغير ذائبة ليكون فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية التي تذوب في الماء ويمكن استخدامها كسماد . ويستخدم حوالي 30% من حامض الكبريتيك في صناعة الأسمدة .

2- كان يستخدم حامض الكبريتيك المركز سابقاً فى عملية تنقية الجازولين من الشوائب التى كان يحتويها ولكن حديثاً اقتصر استخدام هذه الطريقة على الجازولين الذي ينتج من عمليات التكسير .
كما يستخدم حامض الكبريتيك فى صناعة حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك بتفاعله مع أملاح الصوديوم لهذه الأحماض .
كذلك تحضر كل الكبريتات بتفاعل الفلزات المختلفة مع حامض الكبريتيك .

3- يستخدم حامض الكبريتيك فى صناعة الأصباغ والأدوية المختلفة وذلك لقابليته لامتصاص الماء .

4- فى صناعة الحديد والصلب وقبل عملية تغطية الحديد بالخرصين والقصدير والميناء (Galvanizing) يغمس الحديد فى حامض الكبريتيك المركز وذلك من أجل تنظيفها من الصدأ والشوائب المختلفة .

5- يستخدم حامض الكبريتيك فى عمليات التعدين المختلفة "Metallurgy" وفى عمليات تخزين البطاريات . كما تحضر بعض المعادن مثل النحاس والزنك عن طريق عمليات التحليل الكهربى لكبريتات هذه الفلزات . ومن الجدير بالذكر أن المحلول الإلكتروليتى الذي تحتويه البطاريات العادية المحتوية على الرصاص يتكون من 20% من حامض الكبريتيك .

6- يستعمل حامض الكبريتيك فى تحضير الأصباغ والبويات المختلفة كما يستخدم فى صناعة المفرقات فى تحضير الديناميت . وفى تحضير ثلاثى النيتروسليلوز T.N.T كما يستخدم فى مصانع الحرير الصناعى فى حمامات ترسيب الربيون .

الأسئلة

- 1- وضح مع الشرح كيف يمكن الحصول على الكبريت من المناجم ؟
- 2- بين الأشكال التأصلية للكبريت ؟ ثم بين استخداماته ؟
- 3- تكلم عن كبريتيد الهيدروجين وخواصه ؟
- 4- اشرح المركبات الأكسجينية للكبريت ؟
- 5- بين كيف يمكن الحصول على ثالث أكسيد الكبريت ثم أشرح خواصه بالمعادلات ؟
- 6- أشرح طرق صناعة حمض الكبريتيك ؟
- 7- بين الخواص الكيميائية لحمض الكبريتيك ؟
- 8- تكلم عن أحماض فوق الكبريتيك ؟
- 9- أذكر فوائد حمض الكبريتيك ؟

الباب الرابع عشر

معالجة المياه للمنازل والمصانع

الباب الرابع عشر

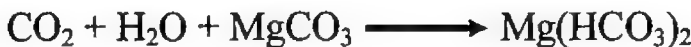
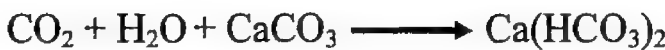
معالجة المياه للمنازل والمصانع

أولاً : الماء للاستعمالات المنزلية :

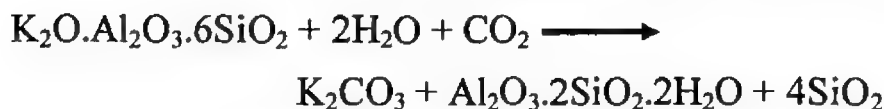
الخواص الطبيعية للماء :

الماء الطبيعي ليس نقياً فمياه الأمطار والثلوج وقطرات الندى هي المياه المقطرة الطبيعية لذا هي أنقى المياه الطبيعية وجميعها تحتوي على مواد ذائبة كالمغذيات والأملاح والأكاسيد ومواد عالقة مثل حبات الغبار وحبيبات اللقاح والسبورات وجميعها تأتي من تماس المياه المذكورة والثلوج . المواد الشائبة الموجودة بمياه الأنهار يحددها بالدرجة الأولى مسار تلك الأنهار والمناطق التي تمر فيها .

والمياه التي تسير بالمناطق الكلسية يتوقع أن تحوي نسبة كبيرة من أملاح الكالسيوم ، وتلك التي تمر بالمستنقعات أو بطبقات تحتوي على ترسبات عضوية يتوقع أن تحوي على نسبة كبيرة من مواد عضوية وثاني أكسيد الكربون . تتفاعل المواد الكيميائية الموجودة بالماء مثل حامض الكربونيك مع بعض المركبات الموجودة بالطبقات الأرضية مثل كربونات الكالسيوم وكربونات الماغنسيوم عند تلامس الماء معها لتكوين بيكربونات الكالسيوم والماغنسيوم المسببان لعسرة الماء .



ويتفاعل ثاني أكسيد الكربون الذائب بالماء مع الفيلدسبار (Feldspar) مكوناً كربونات البوتاسيوم الذائبة والطين والرمل مسبباً تعكر الماء .



يتفاعل حامض الكربونيك مع الكبريتيدات مثل كبريتيد الحديد محمراً كبريتيد الهيدروجين ويتفاعل الأكسجين المذاب بالماء مع الكبريتيدات غير الذائبة مكوناً الكبريتات الذائبة وحامض الكبريتوز أو الكبريتيك .



مياه الآبار العميقة قد تحتوى على نسب عالية من ملح الطعام كما يحوي ماء البحر على نسبة من الأملاح 3.1% ويشكل ملح الطعام 80% منها تقريباً . فائدة المياه الطبيعية تعتمد على طبيعة وكمية المواد الذائبة والعالقة فيها .

تبلغ نقاوة الماء الصافي أكثر من 99.9% ويعبر عن تركيز المواد الذائبة فيه بالوحدة الفيزيائية الجزء بالمليون (Part Per Million or PPM.) ولا تستعمل طريقة النسبة المئوية ، ويساوي الجزء بالمليون بدوره جرام/المتر المكعب أو ملجرام/لتر .

مواصفات المياه المستعملة للأغراض المنزلية :

لكي يكون صالحاً للشرب وللاستعمالات المنزلية يجب أن يكون عديم اللون والرائحة وخالياً من البكتريات الجرثومية والمواد العالقة وأن يكون لسه مذاق مقبول . ومن أهم الشوائب الموجودة بمياه الشرب التي يجدر دراستها :

أولاً : العكرة (Turbidity) :

سبب عكرة الماء هو وجود دقائق لمواد صلبة عالقة به . يمكن قياس كمية هذه المواد العالقة بمعرفة مدى النقصان في كثافة الضوء المار في الماء أو بطريقة قياس شدة انتشار الضوء بزاوية 90 درجة على الحزمة الساقطة وتستعمل الطريقة الأخيرة بصورة خاصة عند التعامل مع المحاليل المخففة للمواد الغروية .

ثانياً : اللون (Colour) :

وجود اللون بالمياه الطبيعية يرجع بالدرجة الأولى إلى وجود مواد مستخلصة من أوراق وقشور الأشجار والمواد الخضرية وتحوى هذه المستخلصات مواد دابغة (Tannin) وحامض الهيوميك (Humic Acid) وأما لهما مع مواد غروية ملونة والتي تعطى الماء لوناً أصفر بنيّاً . يتفاعل حامض التآين مع بعض الأيونات الذائبة في الماء لتكوين مركبات تعطى الماء لوناً غامقاً .

ويجدر بالذكر أن الجسيمات الملونة في المياه الطبيعية غالباً ما تكون غرويات ذات شحنة موجبة مثل الشب . الفحم المنشط (Activated Charcoal) وفحم الكوك ومواد أخرى لها خاصية الامتصاص يمكنها إزالة الألوان من المياه بصورة كفوة .

يمكن قياس درجة تلوين الماء بمقارنته مع سلسلة من المحاليل الملونة القياسية وتحضير هذه من خلط نسب معينة من كلور بلاتينات البوتاسيوم (K_2PtCl_6) وكلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2 \cdot 2H_2O$) فعند خلط 1.245 جم من كلوربلاتينات البوتاسيوم مع 1.00 جم من كلوريد الكوبلت مع 100 سم من حامض الهيدروكلوريك المركز.

وعند تخفيف هذا الخليط إلى حجم لتر واحد مع الماء سيحوى على 500 ملجم من عنصر البلاتين وهذا المحلول يمثل 500 وحدة لون قياسية . ويمكن الحصول على محاليل قياسية مختلفة التركيز من هذا المحلول وذلك لاستعمالها لإيجاد درجة تلون الماء ويمكن قياس درجة تلون الماء كذلك بمقارنته مع الواح زجاجية ذات ألوان قياسية . أعلى حد للماء الصالح للشرب هو 20 وحدة لون قياسية .

ثالثاً : المذاق :

تختلف مياه الشرب الجيدة بمذاقها وهذا بدوره يعتمد على طبيعة المواد المذابة فيه . بعض المواد التى تعطى مذاقاً غير مقبول ومنها وجود نسبة عالية من أملاح الماغنسيوم والحديد وغاز الكلور وخاصة عند وجود بعض المركبات الفينولية وكذلك وجود بعض المواد التى تعطى مذاقاً عضوياً يشبه السمك أو مذاق الحشائش .

ويمكن إزالة أى طعم من الماء الذى يرجع مصدره إلى وجود مواد عضوية بتعامل الماء مع كميات فائضة من الكلور يتبعها عملية إزالة الكلور الفائض .

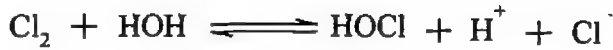
ويمكن كذلك تحسين مذاق الماء بواسطة إشباعه بالهواء بأبراج مصممة لذلك الغرض أو بواسطة إمراره على الكربون المنشط ومن الجدير بالذكر أن الكربون المنشط يمكن استعماله لتحسين لون وطعم ورائحة الماء سوية .

تعقيم مياه الشرب :

يجب أن تكون مياه الشرب خالية من البكتريا المضرّة ويمكن استعمال الكلور لتعقيم مياه الشرب وذلك بإضافة كمية تشكّل من 0.1-0.4 جزء

بالمليون . تكون رائحة الكلور ظاهرة بمياه الشرب عند وجود بكميات تزيد على 0.4 جزء بالمليون .

يتفاعل الكلور مع الماء مكوناً حامض الهايپوكلوروز وهو مادة مؤكسدة قوية.

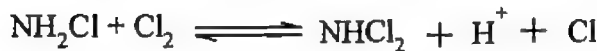


ويمكن استعمال المحاليل المائية للمسحوق القاصر أو هايپوكلوريت الصوديوم لتعقيم الماء لأنها تعطي حامض الهايپوكلوروز .

ولقد وجد أن الكلور المتبقي في الماء يكون أكثر فعالية بالتعقيم عند ما يكون بشكل مركب من مركبات الأمونيا يسمى الكلورامين حيث يمكن للكلور احلال محل ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في جزيئة الأمونيا بالإضافة إلى أن هذه المواد لا تعطي رائحة الكلور بالماء .



كلورامين أحادي Monochloramine



كلورامين ثلاثي Trichloramine

من التفاعلات السابقة يتضح أن انخفاض تركيز أيون الهيدروجين يساعد على تكوين حامض الهايپوكلوروز وكذلك الكلورامين لذا فإن أحسن ظروف لتعقيم المياه بواسطة الكلورامين تكون برقم هيدروجيني يقارب (pH = 8) . ولضمان تعقيم المياه بصورة جيدة يجدر استعمال كميات فائضة من

الكلور وذلك لأن جزء من الكلور قد يتفاعل مع مواد شائبة مختزلة مثل المواد العضوية أو غير العضوية ويمكن بعندئذ إزالة كميات الكلور الفائضة بواسطة ثاني أكسيد الكبريت أو الهايو بعد مرور فترة من الزمن .



كمية الكلور المطلوبة (Chlorine Demand) :

وهي كمية الكلور مقاسة بالجزء بالمليون التي تعطي كلور مختلف بالماء يساوي 0.1 جزء بالمليون بعد تماس لمدة 10 دقائق . الكلور المتبقي يمكن أن يكون بصورة كلور أو أيون الهيبوكلوريت أو حامض الهيبوكلوروز وهذه جميعها تسمى بالكلور الحر المتبقي والتي يجب أن تميز عن متخلفات الكلور المتفاعلة وهي الكلورامينات .

ويمكن قياس كمية الكلور في كل من هاتين المجموعتين بواسطة تفاعل الكلور مع الاورثوتوليدين والذي يعطى لوناً أصفر . فالكلور الحر يتفاعل بسرعة وتتناسب كميته مع اللون الأصفر الناتج بعد 5 ثوان من بدء التفاعل أما مجموع كمية الكلور الكلية الموجودة فإنها تتناسب مع اللون الأصفر الناتج بعد مرور 5 دقائق على التفاعل بين الاثيني .

يستعمل الأوزون والاشعة فوق البنفسجية لتعقيم مياه الشرب والمياه المستعملة بالصناعة ويمكن التخلص من 99% من عدد البكتيريات الموجودة بهذه الطرق .

ومقياس التعقيم الجيد لمياه الشرب هو التخلص من البكتريات الموجودة إلى أقل درجة ممكنة . تستعمل البكتريا (ب كولي) كؤشر لدرجة تلوث الماء عند إجراء الفحص البكتيريولوجي .

هذه البكتريا ليست مرضية ولكن يمكن تشخيصها بسهولة ويكون درجة تواجدها بمثابة دليل لتواجد بكتريات مرضية معوية ومؤشراً لدرجات تلوث الماء ويستوجب أن يكون الماء خالياً من هذه البكتريا بحجم لا يقل عن 10 سم³ .

وتعطي نتائج التحليل عادة بوجود هذه البكتريات أو عدمه مبتدئاً بـ 10 سم من الماء و 100 سم³ فمثلاً لا توجد في 1 سم ولكن موجودة في 10 سم ولا توجد في 10 سم³ ولكن موجودة في 100 سم³ وهكذا .

ويمكن إجراء تحليل بكتريولوجي كامل للماء وذلك بحساب المستعمرات الناتجة من خلط 0.1 سم³ 1.0 سم³ من الماء المطلوب تحليله مع خليط معقم من صمغ الآجار (Agar) ومواد مغذية وتركه في حضانة لمدة 24 ساعة . الماء الجيد يجب أن يعطي أقل من عشرة في السنتيمتر المكعب الواحد .

بعض النواحي الصحية الأخرى في مياه الشرب :

يجب استعمال المواد المناسبة لجميع السطوح التي في تماس مع مياه الشرب وذلك في أنابيب النقل والمضخات والخزانات . فمثلاً كان معدن الرصاص يستعمل بكثرة في أنابيب نقل مياه الشرب .

وهذا المعدن يذوب في درجة ما بالماء الحاوي على ثاني أكسيد الكربون أو الحوامض العضوية بالإضافة إلى أن كلوريد الرصاص ذائب إلى حد ما في الماء واستعمال مثل هذه المعادن في أنابيب مياه الشرب يعرضها

للتلوث بأيونات الرصاص السامة ونتيجة لذلك استبدلت مثل هذه الأنابيب بأنواع تسبب أقل تلوثاً للمياه وأرخص ثمناً مثل الأنابيب الحديدية والنحاسية والبلاستيكية .

وجود أيون الفلوريد بمياه الشرب له تأثير كبير على صحة الإنسان لذا تعتمد مؤسسات مياه الشرب بكثير من دول العالم على إضافة أيون الفلوريد إلى الماء عند عدم وجوده بصورة طبيعية .

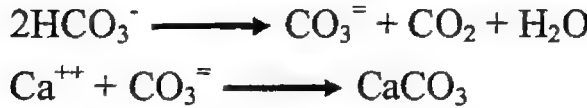
وبينت الدراسات والبحوث على معرفة تأثير أيون الفلوريد على تسوس أسنان الأطفال بأعمار (9 إلى 11) و(12-14) سنة . أن تواجد أيون الفلوريد بمياه الشرب بمقدار 1.0 إلى 1.6 جزء بالمليون يقلل من تسوس الأسنان أو فقدها أو الحاجة إلى حشوها بنسبة تقارب 60% وأن أحسن النتائج كانت عند استعمال 1.6 جزء بالمليون من أيون الفلوريد بمياه الشرب. اثبتت البحوث كذلك أن وجود أيون الفلور في مياه الشرب بحدود جزء واحد بالمليون ليس له تأثير سيئ على صحة الإنسان وليس له تأثير على نسبة الوفيات .

التحليل الكيميائي للمياه الطبيعية :

المياه الطبيعية محاليل مخففة جداً لذا تتأثر فيها جميع الأملاح الذائبة ونتيجة لذلك فإن التحليل الكيميائي للأملاح الذائبة يعطي كمية الأيونات الموجبة كأيون الكالسيوم والماغنسيوم والصوديوم والحديد والبوتاسيوم والألمنيوم والأيونات السالبة مثل أيون الكلوريد والكبريتات والكربونات والبيكربونات والكبريتيت والنترات والنترت والفلوريد وكذلك يعطي التحليل الكيميائي كمية السليكا ومجموع المواد الصلبة الذائبة والأمونيا الحرة والمواد العضوية والأكسجين المذاب ودرجة الحموضة والمواد الصلبة غير الذائبة .

والأيونات فى الماء قد يأتى مصدرها من أملاح عديدة فأيون الكالسيوم مثلاً قد يكون مصدره من كبريتات أو كلوريد أو كربونات أو بيكربونات الكالسيوم ولمعرفة المصدر الرئيسى لأيون الكالسيوم مثلاً يجب معرفة الطريق الذى سلكته المياه أثناء جريانها والسبب الرئيسى للعسرة فى الماء هو وجود أيونات الكالسيوم والمغنسيوم .

وتتفاعل هذه الأيونات وكذلك أيونات الحديد والالمنيوم مع الصابون مكونة مواد لزجة غير ذائبة تترسب على جدران المغاسل والأواني وعلى النسيج . عند تسخين الماء الحاوي على أيونات البيكربونات يتحرر غاز ثاني أكسيد الكربون تاركاً أيون الكربون والماء وتتفاعل أيونات الكربونات الناتج مع كمية مكافئة من أيون الكالسيوم الموجود اعتيادياً بكثرة مكوناً كربونات الكالسيوم غير الذائبة فى الماء وبذلك تزال هذه العسرة .



مثل هذه العسرة تسمى بالعسرة المؤقتة أو عسرة الكربونات والعسرة المتبقية بعد مثل هذه العملية تسمى بالعسرة الدائمة أو عسرة غير الكربونات . وتحسب العسرة فى الماء على أساس كمية كربونات الكالسيوم (CaCO_3) معبرة كأجزاء بالمليون لما يكافئ مجموع الأيونات المسببة للعسرة . وعلى سبيل المثال 40 جزء بالمليون من أيون الكالسيوم أو 24.3 جزء بالمليون من أيون المغنسيوم أو 55.9 جزء بالمليون من أيون الحديد يكافئ 100 جزء بالمليون من كربونات الكالسيوم . أما بالنسبة للأملاح الذائبة يمكن احتساب الكمية المكافئة من كربونات الكالسيوم الطرق الحسابية البسيطة .

طرق إيجاد عسرة الماء :

هناك طرق عديدة لإيجاد مقدار عسرة الماء ومنها :

1- طريقة رغوة الصابون :

تعتمد هذه الطريقة على أن الصابون لا يكون رغوة ثابتة بالماء العسر وكذلك عند إضافة محلول الصابون إلى الماء العسر فالصابون يتفاعل مع أيونات الكالسيوم ليكون مواد راسبة وبذلك يزيل تلك الايونات تاركاً ماء غير عسر والذي يمكن للصابون أن يكون فيه رغوة ثابتة .



يمكن معرفة مجموع العسرة الموجودة بالماء من معرفة حجم محلول صابون قياسي الذي يعطي رغوة ثابتة مع 50 أو 100 سم³ من الماء العسر . ويمكن كذلك معرفة مقدار العسرة الثابتة من حجم محلول الصابون القياسي الذي يعطي رغوة ثابتة مع 50 إلى 100 سم³ من الماء العسر بعد غليانه (أى بعد تجزئة أى بيكربونات موجودة فيه) ومن الفرق بين الحجمين أعلاه يمكن معرفة كمية العسرة المؤقتة والمتسببة من وجود البيكربونات .

2- الترسيب بواسطة الكربونات القلوية (Alkali Carbonate) :

تعتمد هذه الطريقة على معرفة كمية الكربونات القلوية اللازمة للتفاعل مع أيونات الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة بحجم معين من الماء مكونة رواسب حسب التفاعلات التالية :



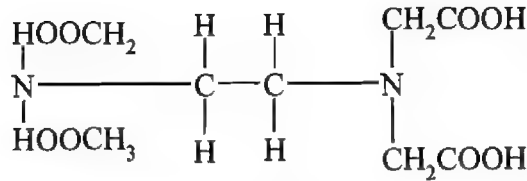
بذلك يمكن إيجاد العسرة الكلية ولتعيين العسرة الدائمة نجد كمية الكربونات القلوية اللازمة للتفاعل مع الأيونات المتبقية بكمية من الماء بعد تسخينه لدرجة الغليان ثم تبريده وترشيحه والفرق بين العسرة الكلية والعسرة الدائمة يعطي قيمة العسرة المؤقتة .

3- طريقة الكاشف :

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم الموجودة الماء العسر مع مركب عضوي يضاف للماء تدريجياً حيث يتم اختفائها كأيونات حرة باستعمال كاشف خاص يبدل لونه . عند اختفاء جميع أيونات الماغنسيوم والكالسيوم .

ويمكن معرفة كمية الماء العضوية اللازمة لذلك ومنها كمية العسرة الكلية في الماء ويجرى هذا التفاعل في محلول منظم ذو رقم هيدروجيني 10. أن المركب العضوي المستعمل يدعى (EDTA) .

وهو :



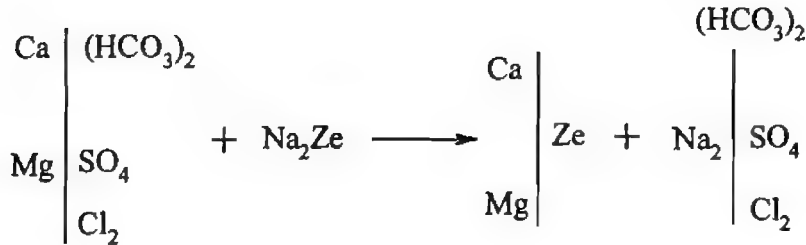
Ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA)

رابع حامض الخليط - ثاني أمين الاثيلين

إزالة العسرة من مياه الشرب للاستعمال المنزلي :

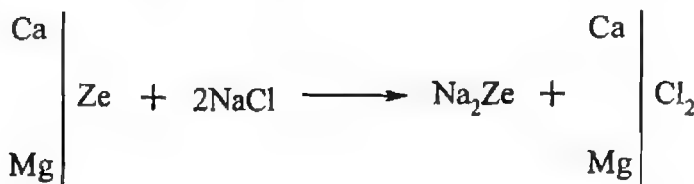
يمكن إزالة العسرة من المياه المعدة للاستعمال المنزلي بواسطة المبادلات الأيونية (Ion Exchangers) مثل الزيولايت (Zeolite) والذي قد

يكون طبيعياً أو صناعياً وتتم عملية إزالة العسرة بإمرار الماء على مادة الزيولايت الصلبة حيث تبادى أيونات الكالسيوم والماغنسيوم الموجودة بالماء مع أيونات الصوديوم الموجودة على سطح المادة الصلبة الخارجى وعلى سطوح الشبكات الداخلية فيها .



وبهذه العملية يجرى إزالة الأيونات الموجبة المسببة للعسرة حيث تم استبدالها بما يكافئها من أيونات الصوديوم .

وعندما تبدأ كفاءة المبادل الأيونى بالانخفاض نتيجة استبدال الكالسيوم والماغنسيوم بأيونات الصوديوم يستوجب تنشيط المبادل الأيونى وذلك بغسل المبادل الأيونى بالماء أولاً لإزالة الحصى والرمل والمواد الصلبة العالقة ثم يمرر محلول مركز من ملح الطعام حيث يتم عكس التفاعل المذكور أعلاه . ويستوجب غسل المبادل الأيونى بعد ذلك بالماء لإزالة الملح ، وأملاح الكالسيوم والماغنسيوم والحديد الذائبة والتي تكونت نتيجة عملية التنشيط .

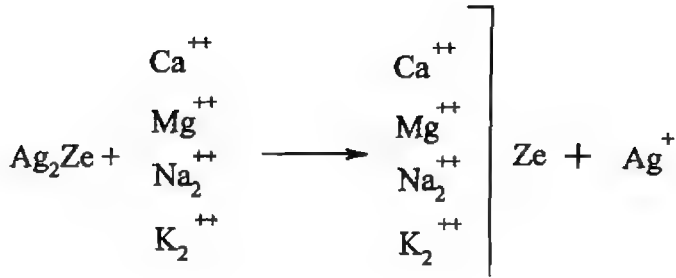


وإجراء عملية التنشيط قبل إحلال جميع أيونات الصوديوم يساعد على عدم السماح لعناصر القلويات الأرضية من سد المسامات المؤدية إلى التراكيب والسطوح الداخلية لحبيبات المبادل الأيوني وهذا بدوره يعني سهولة إدامة المبادل الأيوني وسرعة إعادة تنشيطه . تزال العسرة من المياه المعدة للاستعمال المنزلي بواسطة الطرق الترسيبية على أن يعقب ذلك عملية ترشيح جيدة وتعامل بالكربون المنشط والكلور .

والعسرة الموجودة بالمياه المستعملة للأغراض المنزلية تعطي رواسب مع الصابون كما ذكر سابقاً مسببة أضراراً كثيرة نتيجة لترسب الصابون غير الذائب بالإضافة إلى تكوين الرواسب الصلبة على أجهزة التسخين والبرادات .. ألخ . ويجدر بالذكر أن المنظفات الحديثة والشائعة الاستعمال لا تعطي رواسب مع العسرة الموجودة في الماء .

استخلاص مياه الشرب من ماء البحر :

يحتوي ماء البحر على أملاح بنسبة 3.6% أو ما يعادل 36.000 جزء بالمليون يكون ملح الطعام ما يزيد على 77% منها وكلوريد الماغنسيوم حوالي 11% وكبريتات الماغنسيوم 4.8% وكبريتات الكالسيوم 3.6% وكبريتات البوتاسيوم 2.4% وبروميد الماغنسيوم 0.2% وكربونات الكالسيوم 0.3% وأملاح أخرى بكميات قليلة . ولأجل الحصول على مياه صالحة للشرب من ماء البحر يستوجب إزالة الأملاح منه بطرق اقتصادية . من المحاولات التي جرت بذلك الخصوص خلال الحرب العالمية الأولى لتزويد الجنود بكميات قليلة من مياه الشرب من ماء البحر في الحالات الضرورية وذلك باستخدام المبادلات الأيونية مثل زيولات الفضة .



ويترسب أيون الفضة الناتج بواسطة كمية مكافئة من أيونات الكلوريد والكبريتات والموجودة أصلاً بماء البحر وبذلك يتم إزالة معظم الأيونات الموجبة والسالبة . ولأجل توفير كميات كبيرة من مياه الشرب من ماء البحر يمكن استعمال عمليات التقطير ذات المراحل المتعددة أو عمليات التبخير المتعدد المراحل أو طريقة الفرز العشوائي بالكهرباء أى الديزلة Electrodialysis أو طريقة الانجماد .

ويمكن إزالة الأملاح من ماء البحر بواسطة استعمال المبادلات الأيونية (Iron Exchangers) كذلك بالوقت الذي يمكن الحصول على ماء نقي باستخدام جميع هذه الطرق إلا أن كلفة الماء المنتج وكميته تحدد الطريقة التى يجدر اتباعها حسب الظروف الموقعية .

والطرق التى تستعمل عمليات التقطير والتبخير مبنية على فصل الماء على شكل بخار ويجري بعد ذلك تكثيف البخار بطريقة يمكن استعادة أكبر مقدار من طاقته الحرارية لغرض استعمالها مرة أخرى مع التخلص من المحلول المركز الناتج ويمكن استخلاص ملح الطعام وأملاح أخرى من هذا المحلول لغرض زيادة اقتصادية المشروع . فى مثل هذا النوع من وحدات استخلاص المياه العذبة يستعمل عادة البخار الخارجى بعد استعماله فى عمليات رئيسية أخرى ويجدر التأكيد بأن كلفة الطاقة وكفاءة استعمالها يشكل العامل الأساسى فى اقتصاديات المشروع .

تعتمد طريقة الانجماد على تبريد ماء البحر وانجماده لتكوين خليط من بلورات الثلج ومحلول ملحي مركز حيث تفصل بلورات الثلج وتغسل وتصهر لتعطي ماء نقياً .

يمكن استعمال المبخرات التي تعمل على الطاقة الشمسية لإنتاج كميات محدودة من المياه النقية من ماء البحر وهناك إمكانية لتطوير هذه الطريقة لجعلها أكثر عملية .

ثانياً : الماء للاستعمالات الصناعية :

معالجة المياه للاستعمالات الهندسية :

فى بعض المجالات الهندسية والصناعية تستعمل المياه الطبيعية أو مياه البحار مباشرة بدون معاملتها وفى حالات أخرى يستوجب أن تكون المياه المستعملة ذات مواصفات عالية تفوق مواصفات مياه الشرب .

والمياه المطلوبة للصناعات الالكترونية مثلاً يجب أن تكون نقية جداً وكذلك الحال بالمفاعلات النووية والمراجل ذات الضغط العالي التى تعمل بدرجات حرارة تفوق الدرجة الحرجة للماء . المياه المستعملة بالمبادلات الحرارية والمراجل تعامل بصورة خاصة لغرض إزالة المواد التى تسبب ترسبات وقشور على سطوح التسخين والتبريد ويتطلب كذلك إزالة المواد المسببة للتآكل .

واستعمال المياه غير المعاملة أو التى تعامل بصورة غير صحيحة قد يسبب كوارث صناعية منها انفجار المراجل وتلف وتآكل المعدات بسرعة . ومعاملة المياه للأغراض الصناعية يعنى على مواصفات الماء المطلوب وكمياته وكذلك على نوعية الشوائب الموجودة بالماء الخام ويجدر بالذكر أن

المنشآت الهندسية والصناعية قد تتطلب استعمال أكثر من نوع واحد من الماء. وعند إزالة الشوائب الموجودة بالماء الخام بالطرق الترسيبية ، ترسب المواد المراد إزالتها بإضافة مواد كيميائية إلى الماء وتزال بعد ذلك الرواسب المتكونة . ولتفهم هذه العمليات بصورة دقيقة يجدر الرجوع إلى الأسس العلمية لعمليات الترسيب .

معاملة الماء المحتوى على بيكربونات (أو العسرة المؤقتة) :

العسرة المؤقتة والمتسببة من جراء وجود بيكربونات الكالسيوم أو الماغنسيوم بالماء تترسب عند تسخين الماء وكنتيجة لذلك تتكون رواسب على أنابيب المبادلات الحرارية والسطوح الساخنة .



مما يؤثر على كفاءة عملية انتقال الحرارة ، ويمكن تلافي ذلك بمعاملة المياه بالطرق الكيميائية .

الترسيب بواسطة الجير المطفئ $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

إحدى المواد الكيميائية الشائعة الاستعمال لإزالة بيكربونات الكالسيوم والماغنسيوم من الماء هي الجير المطفئ ، أو هيدروكسيد الكالسيوم . إن هذه المادة تصنع عادة من حرق حجر الكلس CaCO_3 بأفران عمودية أو دوارة - بدرجة حرارة تزيد على 900°م حيث تتحلل كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون والأخير يمكن فصله من الغازات الأخرى بواسطة امتصاصه بمحلول كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم أو بواسطة

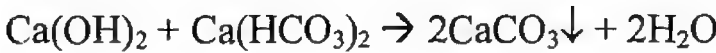
محاليل أول أو ثاني أمين الايثانول بأبراج امتصاص معدنية ويحرر الغاز بعدئذ من المحاليل المذكورة بالتسخين حيث يعاد استعمالها مرة أخرى .

يبرد أكسيد الكالسيوم الخارج من الفرن بالهواء الذي يستعمل فى إحراق الوقود بعدئذ وبذلك يمكن استرجاع كمية كبيرة من الطاقة .

يعامل أكسيد الكالسيوم البارد مع البخار لكي يعطي مسحوق هيدروكسيد الكالسيوم أو مع الماء لكي يعطي مستحلب الجير (Milk of Lime) .



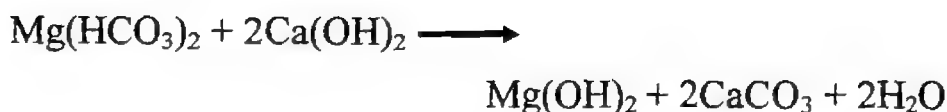
لترسيب جزئ واحد من بيكربونات الكالسيوم يستعمل جزء واحد من الجير المطفئ .



ولترسيب جزء من بيكربونات الماغنسيوم لغرض التخلص من العسرة تستعمل جزيئتين من هيدروكسيد الكالسيوم وذلك لتكوين هيدروكسيد الكالسيوم وذلك لتكوين هيدروكسيد الماغنسيوم وكمية مكافئة من بيكربونات الكالسيوم والتي يجب التخلص منها بواسطة كمية مكافئة من ماء الجير لذا يجب استعمال ضعف الكمية من ماء الجير للتخلص من العسرة الناتجة عن وجود بيكربونات الماغنسيوم مقارنة مع بيكربونات الكالسيوم .



أو



إن التصريف المختلف لبيكربونات الكالسيوم والماغنسيوم عند إضافة ماء الجير لإزالة العسرة يرجع إلى قيم ثابتة حاصل الإذابة لهيدروكسيد الماغنسيوم وكربونات الماغنسيوم وهيدروكسيد وكربونات الكالسيوم .

استعمال مركبات الفوسفات :

يمكن استعمال عدد من مركبات الفوسفات ، مثال : ثالث أورثوفوسفات الصوديوم (Na_3PO_4) وسادس ميتافوسفات الصوديوم (NaPO_4)₆ وذلك بإضافة عدة أجزاء بالمليون إلى الماء لمنع تكوين الرواسب في المكثفات والمبادلات الحرارية والمراجل البخارية من جراء عسرة البيكربونات أو عند وجود أيونات الكالسيوم أو الماغنسيوم .

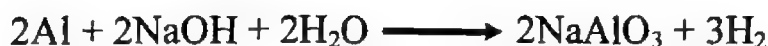
وتكون الفوسفات مواد معقدة ذائبة مع تلك الأيونات أو مواد راسبة طرية أو غروية ولا تكون قشوراً صلبة على السطوح الساخنة . ويمكن إزالة هذه المواد من مياه المراجل البخارية مع الرواسب والمواد العالقة والأملاح المتركة والمتجمعة بعملية تصريف الماء من قاع المرجل أو الغلاية . وأحياناً تضاف سادس الميتافوسفات بنسبة 2 جزء بالمليون عند وجود أيون الكالسيوم بنسبة تقل عن 200 جزء بالمليون بالماء المستعمل للمراجل البخارية .

وبالحرارة العالية داخل المراجل يجرى تحويل سادس الميتافوسفات إلى الاورثوفوسفات ويترسب الكالسيوم بشكل كربونات أو أورثوفوسفات حيث يجرى التخلص منه بواسطة عملية التصريف من قاع المرجل . وهناك بعض المواد العضوية مثل النشا والمواد الدابعة ومواد غروية أخرى تستعمل لتكوين

طبقة ممدصة (Adsorbed) على السطح الخارجي لكربونات الكالسيوم المترسبة بحيث تمنع نموها وتساعد كذلك على إبقائها بصورة عالقة بالماء وتمنع ترسبها . أن فعل الميتافوسفات مع الكالسيوم هو مشابه لمثل هذه الفعل.

معاملة المياه مع الومينات الصوديوم :

تحضر الومينات الصوديوم من تفاعل نفايات معدن الألمنيوم أو أول أكسيد الألمنيوم المائي مع هيدروكسيد الصوديوم .



تتحلل الومينات الصوديوم بالماء لتعطي هيدروكسيد الألومنيوم وهيدروكسيد الصوديوم :



وعند إضافة هذا المركب إلى الماء المراد معالجته فإنه يزيل العسرة المؤقتة الناتجة عن وجود البيكربونات وكذلك يرسب أيونات الكالسيوم والمغنسيوم الموجود على شكل أملاح أي (العسرة الدائمة) إذ يتفاعل أيون الهيدروكسيد مع بيكربونات الكالسيوم فيرسبها على شكل كربونات ويحرر بنفس الوقت أيون الكربونات الذي بدوره يرسب أيونات الكالسيوم الموجودة على شكل أملاح غير البيكربونات .

ويتفاعل أيون الهيدروكسيل كذلك مع أيون المغنسيوم فيرسبه كهيدروكسيد المغنسيوم ويمكن ترسيب أيونات الكالسيوم المتبقية بإضافة

كربونات الصوديوم . بالإضافة إلى ما تقدم يكون هيدروكسيد الألمنيوم راسب جلاتيني يساعد على التخلص من المواد العالقة أثناء عملية الترسيب .



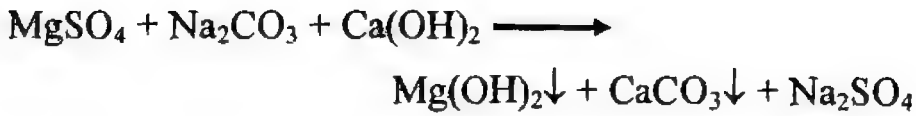
تستعمل الومينات الصوديوم اعتيادياً كمادة مخثرة وذلك بإضافة نسبة قليلة منها إلى الماء حيث تقوم بدور المساعد على التخلص من الرواسب والمواد العالقة بالإضافة إلى ترسيب جزء من أيونات البيكربونات والكالسيوم والماغنسيوم الموجودة بالماء .

معاملة المياه المحتوية على العسرة الدائمة :

تسبب العسرة الدائمة أملاح الكالسيوم والماغنسيوم الذائبة بالماء من غير الكربونات مثل الكبريتات والكلوريدات التي لا يمكن إزالتها بالتسخين .

لإزالة أيونات الكالسيوم والماغنسيوم بطرق الترسيب يستوجب تحول جميع أيونات الماغنسيوم إلى هيدروكسيد الماغنسيوم وأيونات الكالسيوم إلى كربونات الكالسيوم حيث يتم إزالتها على شكل رواسب ويستعمل لهذه العملية الجير المطفأ وكربونات الصوديوم وتسمى هذه الطريقة بطريقة الجير - الصودا ويمكن أن تجرى بالحالة الباردة أو الساخنة وتستعمل هذه الطريقة للتخلص من العسرة المؤقتة والدائمة .





تستعمل الطريقة الباردة عادة لمعاملة مياه التبريد ومياه الإسالة حيث تتم الإزالة الجزئية للعسرة ويتم التخلص من البيكربونات كما ذكر سابقاً باستعمال الجير المطفأ والذي هو رخيص الثمن بالإضافة إلى إزالة أى كمية يرغب فيها من أيونات الماغنسيوم باستعمال كربونات الصوديوم معتمداً على اقتصادية عملية التصفية .

وحتى يتم إزالة أكبر كمية من أيونات الكالسيوم والماغنسيوم يستوجب استعمال كمية فائضة من الهيدروكسيد والكربونات لكي يقلل من ذوبان كربونات الكالسيوم وهيدروكسيد الماغنسيوم .

ونعلم أن التفاعلات الأيونية سريعة بالمحاليل المركزة ولكنها بطيئة بالمحاليل الباردة والمخففة جداً كما هو الحال بهذه الطريقة . لذا يتوقع أن تكون عملية الترسيب بطيئة جداً وقد يمضى بعض الوقت قبل ظهور أية رواسب .

وظهور الرواسب بالمحاليل المخففة والباردة يعتمد على تكوين نويات لبورات المواد الغير ذائبة أولاً ثم يعقبها نمو تلك النويات لتكوين بلورات قابلة للترسيب وفى ظروف الترسيب المذكورة يتوقع بلورات صغيرة بحجوم دقائق المواد الغروية لها سطوح كبيرة تمدص عليها بعض الأيونات مما يعطيها شحنة سالبة أو موجبة ويساعد ذلك على صعوبة تركيدها وترسيبها .

بالإضافة إلى أن مثل هذه الدقائق لها ذوبان أكثر من ما إذا كانت بلوراتها أكبر حجماً لذلك تكون هذه المحاليل فوق درجة الإشباع بالنسبة لتلك

المواد مما سيؤدي حتماً إلى ترسيب الكميات الفائضة بعدئذ في الخزانات والأنابيب .

من الطرق الناجحة لتقليل ظاهرة فوق الإشباع في مثل هذه الحالات هو وضع الماء المحتوى على المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل تماس مع الرواسب الناتجة من العمليات السابقة فمثل هذا التماس يكون بمثابة تعرض المحلول فوق المشبع إلى سطوح نويات التبلور وهذا يساعد على التفاعل وعلى تكوين بلورات كبيرة الحجم التى ترسيب بسهولة ، ويوضع حد لحالة فوق الإشباع والترسبات الناتجة عنها بالأنابيب والخزانات .

المواد المسببة للتآكل في المياه الطبيعية :

المياه غير المعالجة قد تحتوى على مواد تسبب التآكل في المراحل ويعتبر الأكسجين من المواد الرئيسية المسببة للتآكل في مياه المراحل . يذوب الأكسجين بالماء عادة بنسبة 7 سم³ باللتر الواحد وكذلك ثاني أكسيد الكربون الذي يكون موجوداً بكميات مختلفة مسبباً تآكلاً بالأنابيب البخار .

ويجب أن يكون تركيز الأكسجين في مياه المراحل أقل من 0.05 جزء بالمليون بالنسبة للمراحل التى تعمل بالضغط الواطئ ونسبة 0.01 جزء بالمليون بالنسبة للمراحل التى تعمل بالضغط العالي .

ولإزالة الغازات الذائبة بالماء تستعمل وحدات طرد الهواء وهذه تعمل عادة تحت ضغط متخلخل ويتلامس الماء النازل من الأعلى والحاوي على الغازات الذائبة مع تيار البخار المفتوح الذي يدخل من أسفل الوحدة حيث يساعد ارتفاع درجة الحرارة وتعرض الماء إلى البخار بصورة مباشرة إلى طرد معظم الغازات من المكثف حيث الضغط الواطئ لا يساعد على ذوبانها.

ويمكن إيقاف فعل التآكل للأكسجين بمياه المراجل بواسطة استعمال مواد مختزلة فللمراجل التي تعمل بضغط أقل من 45 ضغط جوي يستعمل كبريتيت الصوديوم الذي يتحد مع الأكسجين مكوناً كبريتات الصوديوم .



ولا يمكن استعمال كبريتيت الصوديوم للمراجل التي تعمل بضغط يزيد على 45 ضغط جوي وذلك لتكوين غاز ثاني أكسيد الكبريت نتيجة لتحللها .

وتستعمل في هذه الحالة مادة الهيدرازين التي تضاف اعتيادياً كسائل بنسبة 90% وعند تحلل هذه المادة بدرجات حرارة عالية تزيد على 350°م مثلاً فإنها تعطي غازات ليس لها تأثير سيئ .



الوزن الجزيئي للهيدرازين قليل بالنسبة لكبريتيت الصوديوم لذا فإن الكمية المستعملة من الهيدرازين لتعامل كمية معينة من الأكسجين تساوي 1/8 الكمية المطلوبة من كبريتيت الصوديوم .

ويمكن قياس الهيدرازين المتبقية بمياه المراجل بواسطة الطرق اللونية (Calorimetric Methods) هذا ويجب أخذ الحذر عند التعامل بهذه المادة لأنها تسبب التهابات جلدية مزمنة (Dermatitis) .

بعض الأملاح الذائبة مثل كلوريد الماغنسيوم يمكن أن تتحلل بالماء بدرجات حرارة تزيد على 200°م محررة كلوريد الهيدروجين وتصل درجة التحليل لهذه المادة لنسبة 25% بدرجة حرارة 600°م وأن وجود حامض

السليسيك يعمل كعامل مساعد للتفاعل ولذا تتكون كميات من كلوريد الهيدروجين بمياه المراحل بدرجات حرارة أوطأ من 600°م لوجود حامض السليسيك .



يتحلل كذلك كلوريد الكالسيوم بنفس الطريقة ولكن بنفس أقل من كلوريد الماغنسيوم .

معاملة المياه بالمبادلات الأيونية :

المياه المستعملة في تبريد المفاعلات النووية ، والتي تستعمل بالمراحل البخارية التي تعمل بدرجات حرارة مساوية أو أكثر من درجة الحرارة الحرجة للماء يجب أن تكون ذات نقاوة عالية . ومثل هذه المياه يمكن الحصول عليها صناعياً بواسطة عملية التقطير أو بواسطة المبادلات الأيونية حيث يمكن إنتاج مثل هذه النوعية النقية من الماء بصورة كفوة وبكلفة قليلة . وعملية إزالة الأملاح الموجودة بالماء تنقسم إلى مرحلتين :

يتم في المرحلة الأولى إزالة الأيونات الموجبة (Cations) الموجودة بالماء بواسطة استبدالها مع أيونات الهيدروجين المتواجدة على راتنجات عضوية (Cation Exchanger) ويتبع ذلك معاملة الماء لإزالة الأيونات السالبة لاستبدالها بأيونات الهيدروكسيل الموجودة على راتنجات عضوية لها قابلية باستبدال الأيونات السالبة بأيون الهيدروكسيل .



والماء العامل بهذه الطريقة يسمى الماء الخالي من الايونات (Deionized) ويكون ذا نقاوة قريبة من الماء المقطر . إن نقاوة مثل هذه المياه والتي يعبر عنها بكمية المواد المتأينة الموجودة فيه يمكن قياسها بواسطة درجة إيصال الماء للتيار الكهربائي (Conductance) ويمكن استعمال أجهزة قياس إيصال التيار الكهربائي بالسوائل (Conductivity Cell) . تقدر مقاومة الماء المقطر بـ 500000 أوم/سم ومثل هذا الماء يعتبر غير صالح لبعض الاستعمالات الهندسية كصناعات المعدات الإلكترونية مثل الترانسترات وصمامات وشاشات التليفزيون .

هناك عدة أنواع من المبادلات الأيونية . تم تحضير الأنواع الأولي منها يتعامل حامض الكبريتيك المركز الحاوي على ثالث أكسيد الكبريت مع الفحم الحجري وبهذه العملية تدخل أيونات السلفونيك ($-SO_3H$) على تراكيب الفحم والنتاج النهائي يكون مادة سوداء ذات شكل حبيبي ومضلع يمكن أن يبادل أيون الهيدروجين بالأيونات الموجبة مثل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم والحديد والمنجنيز الموجودة بالماء يومكن استرجاع قوة التبادل الأيوني بتعامله مع 2% من حامض الكبريتيك المخفف بالماء .

والراتنجات المصنعة من بلمرة الستايرين (Styrene) وثاني فنييل البنزين تعطي مركبات ذات هياكل يمكن إدخال مجاميع كيميائية عليها لها خاصية التبادل الأيوني .

ويمكن التحكم بمسامية مثل هذه المركبات وعلى كثافتها بواسطة السيطرة على الأواصر بين الستايرين وثاني فنييل البنزين (Cross Link) فإزدياد المسامية ينتج عنها زيادة بسرعة التبادل الأيوني وكميته . يستوجب أن يكون للراتنج الصالح للاستعمال بالمبادلات الأيونية تركيب ميكانيكي ثابت وأن يكون مقاوم للذوبان بالماء والحوامض والقواعد .

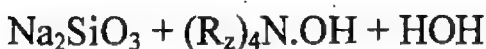
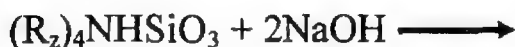
تستعمل المجموعات الفعالة الحامضية SO_2H - و COOH - فى المبادلات المستعملة للأيونات الموجبة . ويستعمل كذلك راتنج الفينول فورمالدهيد المكبرت كمبادل أيوني .

أن عملية التبادل الأيوني تجرى على سطح حبيبات المبادل الأيوني وداخل مساماته الداخلية وتقاس كفاءة المبادل الأيوني بكمية الأيونات الموجبة التى يمكن إزالتها من قبل حجم أو وزن معين من المبادل الأيوني قبل عملية التنشيط .

وبحالة امتصاص المبادل الأيوني لكمية كبيرة من أيون الكالسيوم يفضل تنشيطه باستعمال حامض الهيدروكلوريك بدل حامض الكبريتيك (وذلك لكون كبريتات الكالسيوم قليلة الذوبان بالماء) وعند تركيز أقل من 2% وعلى أن تجرى عملية التنشيط بصورة بطيئة .



المبادلات الأيونية السالبة تكون على نوعين الأول هو القوي والذي يحتوي على أيونات الأمونيا الرباعية (Quarternary Ammonium Ions) $(\text{R}_z)_4\text{NOH}$ ومثل هذه المركبات يمكنها أن تزيل حتى الحوامض الضعيفة من الماء ، وتنشط بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف .



النوع الثاني هو الضعيف والذي يحوي على البولي أمين (Polyamines) ويربط جذر الأمين (-NH₂) بالاستايرين أو بأى بوليمر آخر ليعطي تركيباً ثابتاً ذا أبعاد ثلاثية .

مثل هذه المبادلات السالبة الضعيفة يمكنها إزالة الحوامض القوية مثل حامض الكبريتيك أو النيتريك أو الهيدروكلوريك ولا يمكنها إزالة الحوامض الضعيفة بصورة كفؤة ويمكن تنشيط مثل هذه المبادلات باستعمال محاليل كربونات الصوديوم أو الأمونيوم .



إزالة معظم الأيونات السالبة والموجبة من الماء يعامل أولاً بمبادل أيوني موجب ثم تجرى عملية إزالة الغازات منه مثل غاز ثنائي أكسيد الكربون ويعامل بعد ذلك بمبادل أيوني سالب .

ونقاوة هذا الماء تكون مقاربة من الماء المقطر ويعامل هذا الماء أحياناً للحصول على نوعية أكثر نقاوة يدعى (Polished Water) وذلك بنقله مباشرة بواسطة أنابيب من الحديد المقاوم للصدأ (Stainless Steel) وإدخاله بخزان يحوي على خليط من راتنجات للتبادل الأيوني الموجب وراتنجات للتبادل الأيوني السالب ويستعمل هذا الماء مباشرة عند تصنيعه ويستخدم بالصناعات التى تتطلب مياه ذات نقاوة عالية .

إزالة حامض الكربونيك :

عندما يمر الماء الحاوي على الكربونات خلال مبادل أيوني تجري تبادل الأيونات الموجبة بالهيدروجين مكوناً حامض الكربونيك . وهذا بدوره يتكسر معطياً ثاني أكسيد الكربون الذي يمكن إزالته بجهاز طرد الغازات (Degasifier) .

وبالنسبة للمياه الحاوية على كميات كبيرة من الكربونات يكون استعمال هذه الطريقة وافياً وأرخص من استعمال المبادلات الأيونية السالبة القوية التي يستوجب استعمالها لكون حامض الكربونيك حامضاً ضعيفاً.



منع تكون قشرة السليكا :

تسبب السليكا عند وجودها بماء المراحل ذات الضغط العالي مشاكل جدية وذلك لأنها تكون طبقة صلبة شبيهة بالخزف على السطوح الساخنة ولهذه الطبقة معامل انتقال حرارة منخفض جداً فمثلاً قد تسبب قشرة سمكها 0.04 مم فشلاً في أنابيب المرجل عندما يعمل المرجل لإعطاء بخار بضغط 40 ضغط جوي لذا يجب أن يكون تركيز السليكا منخفضاً في مياه المرجل ذات الضغط العالي (أقل من 0.02 جزء بالمليون) .

تحوى قشور السليكا على سليكات الماغنسيوم والكالسيوم وعلى بعض السليكات المركبة .

وتنتج قشور السليكا من وجود الأطنان العالقة والسليكات الأخرى الذائبة بالماء وتتكون السليكا بالماء من تفاعل القلويات المتبقية بالمياه المعاملة كيميائياً مع الرمل فى عملية الترشيح بالإضافة إلى السليكا الطبيعية .

تزال السليكا من مياه المراحل بعدة طرق منها :

1- إضافة كبريتات الحديدك مع القلويات حيث يتكون راسب هيدروكسيد الحديدك فى رقم هيدروجيني للمحلول (pH = 10-7) حيث تمتص السليكا على سطح الهيدروكسيد المترسب وكذلك يتم ترسيب السليكا الغروية ويمكن الحصول على ماء يحوي 2-3 جزء بالمليون سليكا فقط .

2- إضافة أكسيد أو هيدروكسيد الماغنسيوم .



يمكن بهذه الطريقة الحصول على سليكا متبقية بالماء بحدود جزء بالمليون .

3- إضافة فلوريد الصوديوم إلى الماء ثم إمرار الماء على مبادل أيوني موجب حيث يتكون فلوريد الهيدروجين .



وهذا بدوره يتفاعل مع السليكا ليكون الفلوسليكات والتي جرى إزالتها بواسطة مبادل أيوني سالب .



4- معاملة الماء بصورة مباشرة بمبادل أيوني سالب قوي بعد معاملته بمبادل أيوني موجب ويمكن استعمال طريقة المبادل الأيوني السالب القوي لإزالة ما تبقى من السليكا المعاملة بالطريقة 1 و 2 المذكورة أعلاه .

الأسئلة

- 1- ما هي الشوائب الموجودة في مياه الأمطار ؟
- 2- هل تختلف نسبة الغازات الذائبة بمياه الأمطار عن نسبتها بالهواء ؟
- 3- ما هو الفرق بين العسرة الكلية والعسرة الدائمة وما هو الفرق بين المواد العالقة والمواد الغروية ؟
- 4- ما هو تأثير السطحية على :
الجبس ، حجر الكلس ، المرمر ، الصخور الرملية ، خامات الكبريتيد ، والفيلدسبار .
- 5- أذكر ثلاث طرق لتصفية الماء للأغراض المنزلية ؟
- 6- أكتب معادلات التفاعل عندما يضاف الشب إلى ماء يحوى على العسرة المؤقتة ؟
- 7- هل تزيل كبريتات الألمنيوم العسرة من الماء ؟
- 8- ما هو تأثير إضافة الومينات الصوديوم على العسرة في الماء ؟ قارن ذلك مع فعل كبريتات الألمنيوم ؟
- 9- كيف يجعل هيدروكسيد الألومنيوم الماء العكر رائقاً ؟
- 10- بين بالمعادلات كيف يمكن للجير المطفأ أن يزيل أملاح الكالسيوم من المياه الطبيعية ؟
- 11- ما هو الغرض من إضافة الجير المطفأ والحي إلى الماء بعمليات التنقية ؟

- 12- كيف يمكن معالجة الماء الحاوي على البكتريات ؟
- 13- ما هي أسباب وجود الطعم بالماء وكيف يمكن معالجة ذلك ؟
- 14- ما هو ثاني كلورامين ؟ بين كيف يتفاعل مع الماء ؟
- 15- ما هي طريقة (الجير صودا) لتعامل المياه ؟
- 16- أين تترسب عسرة الماغنسيوم بالمرجل البخاري ؟
- 17- في أي جزء من المرجل البخاري تترسب العسرة المؤقتة ؟
- 18- ما هي الأسس الكيميائية لتصفية المياه باستعمال خزانات الترسيب المعجلة ؟ وما هي فوائد هذه الطريقة ؟
- 19- بين بالمعادلات الكيميائية كيف يمكن لكاربونات الباريوم إزالة الأملاح الذائبة من الماء العسرة وقارن ذلك بفعل كاربونات الصوديوم ؟
- 20- ما هو الفرق بين الزيولايت وراتنج المبادل الأيوني الموجب ؟
- 21- بين كيف يمكن الحصول على ماء خال من الأيونات من محلول كبريتات الكالسيوم ؟
- 22- كيف تتأثر درجة نوبان كبريتات الكالسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم وكاربونات الكالسيوم وهيدروكسيد الماغنسيوم بارتفاع ضغط البخار بالمرجل ؟
- 23- كيف يمكن منع تكون قشرة السليكا ؟
- 24- كيف يمكن تقليل كمية الأكسجين الموجودة بالماء ؟ ما هو فعل الأكسجين الموجود بماء المرجل ؟

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

(ppm)	جزء بالمليون
Absolute	مجال ، مدى ، مطلق
Absorption tower	برج امتصاص
Acetic acid	امين الاثيلين
Acid pickling	تنظيف المعدن بمغطس حامضى
Acid sludges	ترسبات حامضية
Acidity	حموضة
Acrylic and styrene-butadiene copolymer coatings	أغطية البلمرة المشتركة
Activated	منشط
Activated charcoal	الفحم المنشط
Activated clay	الطين الفعال
Active atom	ذرات نشطة
Adsorb	امتز ، امتص
Adsorbent	ممتز
Adsorption	امتزاز

Aeration	تهوية
Aerobic	هوائي
Agar	صمغ الآكار
Aggregate	تجمع
Air	هواء
Alkali carbonate	الكربونات القلوية
Alkaline-earth metal	معادن الاتربة القلوية
Alkalinity	قاعدية
Alkyed coatings	أغطية الألكيد
Alkyl benzene sulfonate	سلفونات الالكيل البنزين
Alkyl radical	جذر الكالى
Alkylation	الأكلة استبدال الهيدروجين بشق اليقاتى هيدروكربونى
Angstrom	انجستروم
Anhydrous	لامائى
Annealing	تلدين
Anodizing	طريقة الانودية
Anti-freeze product	معيق التجميد
Anti-freeze solution	محلول يقاوم الانجماد

Antioxidants	مضادات أو مانعات للتأكسد
Asphalt coatings	أغطية الإسفلت
Austenitic steel	فولاذ أو ستينيتى لا يصدأ
Axle	محور
Baking for curings	عملية تجفيف بالحرارة لاكمال النضوج للطلاء
Bauxite	البوكسيت (هيدروكسيد الألمنيوم)
Bearing	سطح الارتكاز
Biological	حياتى
Biological oxygen demand (BOD)	الأكسجين المطلوب للعمليات البايولوجية
Bituminous coal	الفحم القارى
Blending	مواصفة
Blistering	التبثر أو التنفط
Blistering	انتفاخ
Boundary lubrication	التزييت الرقيق
Brake lining	بطانة المكبح
Brash heap	كومة كبيرة على شكل فرشاة
Brass	النحاس الأصفر
Bright stock	زيت ناصع

Bubble	فقاعة
Bubble cap	غطاء فقاعي
Buffer solution	محلول منظم
Bulb	بصلة أو بصيلة
Bushing	وصلة ازدواج
Calcium stearate	ستيارات الكالسيوم
Cap	غطاء
Carbon residue	بقايا الكربون
Castor oil	دهن الخروع
Catalyst	عامل مساعد
Catalytic cracking	التكسير بالوسيط الكيميائي
Cater pillar	زنجير ، حصيرة جر
Cation exchanger	مبادل أيوني موجب
Caustic	قلوي
Caustic embattlement	التصلب القلوي
Caustic embrittlement	تقصف أو انشطار المعدن بسبب الصودا الكاوية
Centistokes	سنٲيستوك
Centrifugal	الطرد المركزي

Cetyl alcohol	حامض السيتيل
Chalking	ظاهرة التباشير
Chemical additive	المضيفات الكيميائية
Chemical bonding	الترابط الكيميائي
Chemical nature of sewage	الطبيعة الكيميائية للمياه القذرة
Chemical oxygen demand (COD)	الأكسجين المطلوب للعمليات الكيميائية
Chlorinated rubber coatings	أغطية المطاط الكلوري
Chlorinated solvent	المذيبات المعالجة بالكلور
Chlorinator	وحدة إضافة الكلور
Cider	رماد
Circular	دائري
Clarifier	مروقي
Clarity	وضوح ، نقاوة
Clay	طين
Coagulant	مادة مخثرة
Coagulant	مخثر للترويق
Coagulation	تخثر
Coal tar coatings	أغطية قار الفحم

Cobs	عرنوس الذرة
Colloidal graphite	غرافيت غروانى
Colloidal particles	جسيمات أو دقائق غروانية
Common ion effect	التأثير الأيونى المشترك
Complexing agent	مواد مكونة لمركبات معقدة
Compressor	ضاغط
Concentration cell	خلية تركيزية
Condenser	مكثف
Conductance	توصيل كهربائى
Conductivity cell	خلية توصيل
Continuous	متواصل
Control instruments	أجهزة الضبط أو السيطرة
Copper oleate	أوليئات النحاس
Corn	الذرة
Corrosion	التآكل أو تآكل المعادن فى الصناعة
Corrosion fatigue	تآكل الاجهاد
Corrosion inhibitor	مانع للتآكل
Corrosion inhibitor	مانع التآكل

Corrosion inhibitors	مانع التآكل
Corrosion product	نتاج التآكل
Counter current	جريان معاكس أو تيار معاكس
Cracked gasoline	جازولين التكسير الحرارى
Cracking	التكسير
Crude oil reserves	احتياطي النفط الخام
Curing	عملية اتضاج
Cutting oil	دهن القطع
Cyclization and aromatization	تكوين المركبات النفينية والاورماتية
Debutanization	ازالة البيوتان
Deceleration	تباطؤ
De-derator	طارد للهواء
Degasifier	طارد للغازات
Degree of hydration	درجة التميؤ
Deionized water	ماء خال من الأيونات
Delamination	الانفصال الى طبقات رقيقة
Depropanizer	برج ازالة البروبان
Dermatitis	مرض جلدى مزمن

Desalting	ازالة الملح
Desorption	عملية المص
Detergent	المنظفات
Dielectric lubricants	دهونات عازلة
Differential aeration	خلية الاوكسجين التركيزية
Diffuser	منشر
Digestor	هاضم
Direct	مباشر
Disintegration	تحطيم
Dislodgement	ازاحة - اخراج
Disposal	تخلص
Dissolved	ذائب
Dissolved oxygen	الاوكسجين الذائب
Distillate	ناتج التقطير ، مستقطر
Dolly wheel	العجلات السائدة
Domestic	منزلى
Dosing	تغذية
Droplet	قطيرة

Dropping point	نقطة التسييل
Drying	تجفيف
EDTA	رابع حامض الخليك ثانى أمين الاثيلين
Effluent	سائل نفى
Electrochemical potential	الجهد الكهروكيميائى
Electrodialysis	الديلز
Electromotive force	القوة الدافعة الكهربائية
Electrostatic precipitation	الترسيب الكهروستاتى
Emulsifying agent	عامل الاستحلاب
Epoxy ester coatings	أغطية استيرات الابوكسى
Epoxy resin	راتينجات الابوكسى
Epoxy resin	أغطية الإبوكسى
Equilibria	توازنات
Equilibrium constant	ثابت التوازن
Equilibrium potential	جهد التوازن
Erichrome black	صبغة - تستعمل ككاشف
Erosion	تعرية ميكانيكية
Erosion	التعرية

Ethylenediamine terta	رابع حامض الخليك ثاتى
Exhaust system	جهاز العادم
Extract oil	الدهن المستخلص
Fatty oil	زيت دهنى
Feedstock	مواد التغذية أو لقيم
Ferrous ammonium sulfate	كبريتات الامونيوم الحديدوز
Fibre	ليفة
Fibril	شعيرة
Filter	مرشح
Filtration	ترشيح
Final	نهائى
Final affluent	السائل النفى النهائى
Final boiling point	درجة الغليان النهائية
Finishing	اتمام
Flask	دورق
Flexing	لوي
Flocculation	ادماج
Fluid gasket	حشية مائعية

Fluid lubrication	التزييت المائعي
Foam	رغوة-وغف
Foam beaker	كاسرة الرغوة
Forward reaction	التفاعل الامامى
Fractional distillation	التقطير التجزيئى
Free chlorine residue	الكلور الحر المتبقى
Freshness	حدائة
Friction	احتكاك
Fume	بخار
Galvanic corrosion	تآكل جلفاتية
Galvanization	غلونة
Galvanized	مغلون
Gas	غاز
Gears	مسننات
Gel	جل ، غروائى أو هلامى القوام
Gel mixture	خليط غروائى
Glass fibers	ألياف زجاجية
Glyceride	جليسيريد ، استر جلسرين

Goodch crucible	بودقة كودج
Grain boundary	أطراف البلورات
Grease	شحوم
Greases	شحوم
Grid trays	صواني شبكى
Grit	مواد صلبة صغيرة - رمل
Grounding	تأريض
Gum forming components	المركبات المولدة للاصماغ
Gummy polymers	مركبات صمغية
Hazy day	يوم مضب
Heat exchanger	مبادل حرارى
Hetero	مختلف
Heterogonous reactions	التفاعلات غير المتجانسة (فى أكثر من طور)
High test	الاختبار العالى
High-temperature coatings	أغطية مقاومة للدرجات الحرارية العالية
Homogenous	متجانس
Homogenous reactions	التفاعلات المتجانسة (فى طور واحد)
Hull	غلاف البذرة

Humus	ترسبات عضوية
Hydrated oxide	الأكسيد المائي أو المميا
Hydration	تميع
Hydraulic fluid	مائع هيدرولي
Hydrazine	الهيدرازين
Hydro finishing	المعاملة بالهيدروجين
Hydrocarbon polymer	الراتنجات الهيدروكربونية
Hydrogen embrittlement	التقصيف أو الانشطار بسبب الهيدروجين
Hydrogenation	عملية الهدرجة
Hydrometer	هايدرومتر ، مقياس السوائل
Hydrophobic	طارد للماء
Hypochlorous acid	حامض الهايكلوروز
Idling	خمول
Impregnated	مشرب
Incinerator	محرقة
Inhibitive pigment	صبغة مائعة
Initial boiling point	درجة الغليان الأولية
Interfacial surface tension	الشد السطحي البيني

Intergranular corrosion	تآكل بين حبيبات المعدن
Ion exchanger	مبادل ايونى
Ionic lattice	شبكة ايونية
Isomerization	عملية التماثل
Kinematic viscosity	اللزوجة الكينماتية
Lactic acid	حامض اللبنيك
Lagoon	بحيرة صغيرة
Lard oil	زيت دهن الخنزير
Lateral attraction	تجاذب جانبي
Law of mass action	قانون فعل الكتلة
Lean	فقير
Lifting and wrinkling	الرفع والتجعد
Light end	متطايرات نفطية أى أجزاء نفطية ذات درجات غليان منخفضة
Lignin	مادة اللكنين
Lignite	الفحم البنى الداكن
Liquid propane	البروبان السائل
Live steam	البخار الحى
Local action	الفعل الموضعى

Lubricant	مادة تشحيم
Lubricating oil	زيت تزييت
Lubrication	تشحيم ، تزييت ، زيت
Marcasite	كبريتيد الحديد الابيض
Mean free path	متوسط المسار الحر
Mechanism	ميكانيكية
Melting point	نقطة الانصهار
Meshing gear	ترس التعشيق
Metallized coatings	أغطية الرش المعدني
Methylene blue	ازرق المثلين
Mica	ميكا
Micelle	ايون غروى
Microcrystalline wax (50)	شمع دقيق التبلور
Milk of lime	مستحلب الجير
Mill scale	قشور المصنع
Mixed base crude oil	النفط الخام المختلف الأساس
Mixing	خلط
Mobile liquid	سائل رجراج

Modifiers	مغيرات
Monomer	مركب غير متبلر
Naphthalene base crude oil	النفط الخام النفثيني الأساس
Naphthenes	النفثينات
Natural or casing head gasoline	الجازولين الطبيعي أو جازولين رأس الغطاء
Neutralization number	رقم التعادل
Nomograph	رسم بياني (ثلاثي الخطوط)
Nucleus	نواة
Nuclii	نويات
Oat	شوفان ، خرطال
Oil coatings	أغطية الزيت
Oil shales	طفل زيتي
Oleic acid	حامض الأوليك
Overflow pipe	انبوب تصريف الفائض
Overpotential	فرط الجهد الكهروكيميائي
Oxidation	تأكسد
Oxidation resistance	مقاومة التأكسد
Paraffin base crude oil	النفط الخام البارافيني الأساس

Paraffin wax (30-20)	شمع برافيني
Partial	جزئي
Partial pressure	الضغط الجزئي
Passive film	غطاء أو طبقة واقية غير فعالة
Peeling	التجرد القشري
Permanent	ثابت - دائم
Permanent or non-carbonate hardness	العسرة الدائمة أو غير الكربونية
Permeable	نفوذ
Petroleum ether	اثير البترول
pH	الرقم الهيدروجيني
Phase	طور
Phenolic coatings	اغطية الفينولات
pH-meter	جهاز لقياس الرقم الهيدروجيني
Photoelectric calorimeter	جهاز لقياس كثافة الضوء (شدة الضوء)
Pick-up	التقاط
Pigmented	مخضبة
Piston ring	حلقة المكبس
Pitch	درجة

Pitting corrosion	تآكل تنقرى
Plaking	التقشر
Plant	معمل
Platelet	لوحة
Poise	وحدة اللزوجة المطلقة
Polar	قطبى
Polar group	مجاميع مستقطبة
Polished water	ماء كثير النقاوة
Poly amines	البولى أمين
Polymergasoline	الجازولين المبلمر
Polysulphide	كبريتيد مضاعف
Pond	بركة
Pour point	نقطة الانسكاب
PPM	جزء فى المليون
Prechlorinator	جهاز اضافة الكلور المبكر
Precipitation	ترسب
Premium	ممتاز
Pressure kettle	قدر الضغط

Primary	أولى
Primer	الطلاء الأولية أو الأولى
Priming	صعود الماء مع البخار
Process	طريقة
Propane deasphalting unit	وحدة فصل الاسفلت
Protective coating	الطلاء أو الغطاء
Proven reserves	الاحتياطي الثابت وجودة
Quaternary ammonium ions	أيونات الامونيوم الرباعية
Raffinate	انتاج منقى بالاذابة
Raffinate oil	دهن منقى بالاذابة
Range	سيولة
Reboiler	مرجل إعادة الغليان
Recovery factor	معامل الاستخلاص
Recovery of reactions	استخلاص منتجات التفاعل
Rectifying	التصفية باعادة التقطير
Recycle	اعادة
Red water	الماء الاحمر
Reflux	السائل المعاد

Reformate	ناتج عملية التهذيب
Reforming	عملية التهذيب
Reject	رفض
Removal	ازالة
Rerun tower	برج اعادة التقطير
Residual chlorine	الكلور المتخلف
Residue	الباقى
Residue	متخلف أو متبقى
Residues	مخلفات
Ringelmann numbers	أرقام رنكلمان
Riser	رافع
Rosin	القلقونية
Rosin	الراتينج القلقونية
Rosin oil	زيت
Sacrificial protection	الحماية بالانود الذواب أو الحمليّة بالقطب الموجب الذائب
Sand blasting	تنظيف بالسفع الرملى
Sandstone	حجر رملى

Saturated calomel electrode	قطب كلوريد الزئبقوز المشبع (يستعمل كمرجع قياسي)
Scale prevention	منع تكون القشور
Scoring	تخديش
Scraper	كاشطة
Screaning	غربلة
Secondary recovery	الاستخلاص الثانوي
Sedimentation	ترسيد
Service life	فترة الاستخدام
Sewage	مياه المجارى
Sewage treatment	معالجة المياه القذرة
Shaft	عمود الادارة
Shaking	اهتزاز
Sieve trays	صواني منخلى
Silica gel	جل السليكا
Skimm	يقشط الزبدة
Slaked lime: hydrated lime	الجير المطفأ
Slot	شق

Sludge	اطيان اوساخ
Sludge	وسخ مترسب
Slurry	محلول عالق
Smelter	مسبك
Smog	ضباب دخانى
Soft coal	فحم قيرى
Sol	محلول غروى
Solubility	الذوبان
Solubility product constant	ثابت حاصل الاذابة
Soot	سخام
Spark plug	شمعة اشعال بالشرر
Stabilitation	ازالة الغازات المذابة السريعة التطاير
Stability	ثباتية
Stabilization tower	برج التركيز
Stainless steel	صلب لا يصدأ
Stearic acid	حامض الستياريك
Still	انبيق
Straight distillation	التقطير المباشر

Straight-run gasoline	الجازولين المستقطر مباشرة
Stray current	تيار كهربائي شارد
Stress	شد أو جهد ميكانيكى
Stripper	منصل
Stripping	استئصال أو تجريد أو تعرية
Stripping tower	برج التعرية أو التجريد
Styrene	الستايرين
Surface tension	الشد السطحى
Surface-active chemical	مادو كيمياوية ذات فعالية سطحية
Suspended solids	المواد الصلبة العالقة
Sweetening	تحلية
Syneresis	فقدان السائل من مادة هلامية القوام
Tank	خزان
Tannin	مادة التانين الدابغة
Tapping	نقر
Tar	قطران
Temporary	مؤقت
Temporary hardness	العسرة المؤقتة أو عسرة الكاربونات

Thermal cracking	التكسير الحرارى
Thixotropy	تسييل القوام الهلامى بالرج
Threshold treatment	معاملة المشرف
Topcoat	الطلاية الفوقية أو العليا
Torque	عزم الدوران
Total	كلى
Total obscuring power	القوة الحاجبة الكلية
Transmission of light	انتقال الضوء
Tray	صينية
Treating	معالجة
Treatment	معالجة
Trickle	النقيض
Tricresyl phosphate	ترايكريسيل فوسفات
Turbidity	تعكر
Turbulence	اضطراب
Urethane coatings	أغطية اليورثين
Urethane coatings	أغطية اليورثين
Use	استعمال

Vacuum distillation	التقطير الفراغى
Vacuum pump	مضخة تفريغ
Van der waal attraction	تجاذب فان درفالز
Vapour pressure	الضغط البخارى
Vehicle	سائل حمل الدهان
Versatile	متعدد للاستعمال
Vinyl coatings	أغطية الفينيلات
Viscosity index	دليل اللزوجة
Volatile	متطاير
Volatile solids	المواد الصلبة المتطايرة
Volatility	تطايرية أو قابلية التطاير
Washer	فلكة
Water drive	الدفع بالماء
Water for domestic use	الماء للاستعمال المنزلى
Water gas	غاز الماء
Water proof	صامد للماء
Wear	بلى ، تآكل فيزياوى
Wet collector	مجمع رطب

Wet steam

بخار رطب

Wetting

الترطيب

Zeolite

الزيولايت (مبادل أيوني)

Zinc-rich coatings

أغطية غنية بالخارصين

Zinc-rich primer

طبقة أولية غنية بالخارصين

المراجع

المراجع

- 1- الكيمياء في الهندسة - لويد مونرو - برنتس هول - نيوجرسي 1965.
- 2- العمليات الصناعية الكيميائية - نورس شريف - ماجروهيل 1967.
- 3- الكيمياء الصناعية - الأسس التكنولوجية - هلموت ستايف - ترجمة مهندس محمد اسماعيل عبد اللطيف - دار الأهرام 1969 .
- 4- الكيمياء الصناعية - مدخل في الأسس العلمية والتقنية - د. عزيز أمين ، د. ثروت صالح - جامعة بغداد 1980.
- 5- كيمياء المهندسين - كارتميل - ترجمة د.عزيز أمين ، د. ثروت صالح - جامعة بغداد 1981 .
- 6- الكيمياء الصناعية - الصناعات النتروجينية والفوسفورية - د. عزيز أمين - جامعة بغداد 1982 .
- 7- صبغة الإلياف الصناعية وخطاتها - د. أحمد فؤاد النجعاوي - منشأة المعارف - الاسكندرية 1984 .
- 8- مبادئ الكيمياء الصناعية - كريس كلاوسن ، وكاي ماتسون - ترجمة د.عزيز أمين - جامعة بغداد 1985 .
- 9- الكيمياء الصناعية - د.كوركيس عبدال آدم - جامعة البصرة 1986 .
- 10- المدخل الى الكيمياء العضوية الصناعية - بتروايزمان - ترجمة د.صلاح يحيواي وآخرون 1989 .

- 11- الكيمياء الهندسية - د.محمود عمر عبد الله ، د.سهام حسن فهمي ،
د.قاسم جبار ، د.عبد الله عباس - جامعة بغداد 1989 .
- 12- تكنولوجيا المواد الأولية الأساسية لإنتاج الألياف الصناعية - د.حسين
كاشف العطاء - جامعة البصرة 1991 .
- 13- الصناعات الكيميائية التجارية - مهندس عبد الكريم درويش - دار
المعرفة - دمشق 1994.
- 14- الكيمياء الصناعية - د. فرج عبد الحى ، د.عادل عبد الرحمن -
جامعة الأزهر - القاهرة - مصر 2001.
- 15- أسرار صناعة العطور - كيميائي محمد اسماعيل عمر - دار الكتب
العلمية للنشر والتوزيع - القاهرة - مصر 2002.
- 16- تكنولوجيا تصنيع المطاط - كيميائي محمد اسماعيل عمر - دار
الكتب العلمية للنشر والتوزيع - القاهرة - مصر 2003 .

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم
المحتويات

الصفحة

الإهداء

المقدمة

الباب الأول : الحسابات الصناعية

15	أ- المقدمة.....
16	النظام الدولي للوحدات
18	الوحدات الأساسية للوحدات فى النظام الدولي
20	النظام الهندسى الانجليزى والنظام المترى للوحدات.....
23	وحدة المول أو وحدة الجزئ الجرامى.....
26	ب- موازنة المادة
26	المادة الرابطة
33	التفاعلات الكيميائية ووحدة المول
35	ج- القوانين الكيميائية والأوزان المكافئة
36	قوانين الغازات
37	قانون الغاز المثالى
38	تطبيق قانون الغاز المثالى
39	قانون دالتون
40	قانون أماكاث
41	تعيين معدل سرعة جريان الغاز
43	تعيين الكتلة المولية والكثافة لخليط غازى
43	تعيين تحلل أو تفكك الغازات

45	د- موازنة الطاقة
46	السعة الحرارية والحرارة النوعية
46	متوسط السعة الحرارية للغازات
48	تطبيق استعمال متوسط السعة الحرارية
49	حرارة التفاعل
50	تطبيق موازنة الطاقة الحرارية على الإحتراق
53	الأسئلة

الباب الثتى : البترول الخام (النفط الخام)

55	المقدمة
58	أنواع البترول الخام
60	التقطير
61	التقطير المعملى البسيط
63	التقطير التجزيئى المعملى
64	تقطير البترول الخام
66	وحدة تقطير البترول الخام
68	وحدة التقطير الفراغى
69	أعمدة التجزئة
71	الأسئلة

الباب الثالث : الوقود والإحتراق - وقود الآلات - وقود الجازولين

75	أولاً: الوقود والاحتراق
75	أصناف الوقود
75	القيمة الحرارية

77	الهواء الزائد
77	مثال الهواء الزائد فى عملية الاحتراق
78	الوقود السائلة والغازية
80	عملية إنتاج أكسيد الكالسيوم (الجير)
18	مثال حساب نسبة الوقود فى فرن الجير من تحاليل الوقود والغازات الناتجة
83	ثانياً: وقود الآلات
83	القدرة الناتجة ونوعية الوقود
83	درجة الأوكتنين
86	ثالثاً: وقود الجازولين
86	التكسير
87	التكسير بالحفز الكيميائى
89	استخلاص منتجات التفاعل
90	المعاملة الكيميائية للجازولين
91	إزالة الكبريت
93	الجازولين الطبيعى
95	الأسئلة

الباب الرابع: وقود الديزل والطائرات والصواريخ

103	وقود الديزل والوقود الغازى
103	مراحل الاحتراق
105	العدد السيتانى
106	دليل الديزل
106	محسنات وقود الديزل

107	وقود الطائرات النفط الأبيض
108	وقود الصواريخ
108	وقود الصواريخ الصلب
109	الوقود الغازى
109	الغاز الطبيعى
111	تنقية الغاز الطبيعى وإنتاج الكبريت
113	إستعمال الغاز الطبيعى
113	الغاز الطبيعى المسيل
114	غاز البترول المسيل
115	غازات الوقود المصنعة
115	أ- غاز الفحم
115	ب- غاز فرن الكوك
116	ج- غاز المولدات
116	د- غاز الماء
116	هـ- غاز الماء المكربن
117	و- غاز فرن الصهر
117	ز- غاز المجارى
119	الأسئلة

الباب الخامس : التشحيم ومواد التشحيم

123	الإحتكاك
124	تحضير زيوت التشحيم
127	إزالة الشمع
128	العمليات النهائية

129 المنظفات
130 المواد المضادة للتآكسد
130 موانع التآكل
130 محسنات التزييت الرقيق
131 المحسنات للضغط العالي
132 المضيفات التي تغير من طبيعة السطح
132 مستحلب دهن التزييت
133 الشحم والجل
134 شحم صابون الكلس
135 شحم صابون الصوديوم
136 شحم أساس الألمنيوم
137 صابون الليثيوم
138 شحوم أساس الباريوم
138 شحم صابون القفوننية
140 الأسئلة

الباب السادس: صناعة الصابون

145 مقدمة
147 خطوات صناعة الصابون
147 أولاً: التحلل المائي للشحوم
147 أ- طريق الأوتوكليف
147 ب- الطريقة المستمرة
148 ج- طريقة توتشل
148 فصل الجلسرين
148 ثانياً: معادلة الأحماض الدهنية

الصفحة	
150	طرق تصنيع الصابون
150	أ- الطريقة الباردة
151	ب- طريقة شبه الغليان
151	ج- طريقة الغليان
151	د- الطريقة المستمرة
152	أنواع الصابون
152	أ- صابون الحمام
153	ب- صابون الغسيل
153	ج- بودرة الصابون
153	د- رقائق الصابون
154	هـ- الصابون الطبي
154	المنظفات الصناعية
155	1- المواد الخافضة للتوتر السطحي للماء
156	2- المنشطات
156	3- منظفات الرغوة
157	4- الإضافات
157	أ- سليكات الكالسيوم
157	ب- كاربوكسى مثيل سليلوز
157	ج- صبغات باعثة للإشعاع
157	د- ألوان وروائح
158	الأسئلة

الباب السابع: صناعة الحديد والصلب

161	خامات الحديد
-----	--------------------

162	1- الهيماتيت
162	2- الماجنيت
162	3- الليمونيت
162	4- السبيريت
162	5- بيريت الحديد
163	تجهيز خامات الحديد
163	1- المواد الخام لتحسين خواصه الفيزيائية والميكانيكية
163	أ- عمليات التجينس
163	ب- عمليات التكسير
163	ج- عمليات الطحن
164	د- عمليات تجميع النواع
165	2- إعداد الخام لتسخين خواصه الكيميائية
165	أ- التصنيف
165	ب- التركيز باستخدام التوتر السطحي
166	ج- الفصل المغناطيسي
167	هـ- التحميص
167	إستخلاص الحديد من خاماته
168	وصف الفرن العالي
169	التفاعلات الكيميائية فى الفرن العالي
173	أنواع الحديد الزهر
173	1- الحديد الزهر الرمادى
173	2- الحديد الزهر الأبيض
173	الحديد المطاوع
174	الحديد الصلب

174	طريقة بيسمر
176	أنواع الصلب
176	1- صلب الكربون
176	2- سبائك الصلب
177	3- الصلب منخفض السبيكة على المتانة
177	4- الصلب المقاوم للصدأ
177	5- صلب الأدوات
178	الأسئلة

الباب الثامن: التآكل وصناعة الطلاء الواقى

181	أولاً: التآكل
181	العوامل المسببة للتآكل
182	العوامل المؤثرة على التآكل والتي لها علاقة بالمعدن
182	خواص المحيط المسبب للتآكل
183	الجهد الكروكيمايى لتأكسد المعدن
184	تأثير فرق الجهد الكهروكيمايى
185	التآكل ونقاوة المعدن
186	الحالة الفزيائية للمعدن
187	المعادن تحت الإجهاد الميكانيكى
188	تأثير المساحة النسبية لكل من القطب الموجب والقطب السالب
189	تأثير الحجم النسبى لذرة المعدن وجزئته أكسيده
191	قابلية نوبان نتاج التآكل
192	وجود الرطوبة
195	تأثير الرقم الهيدروجينى للمحيط

197	تأثير الأكسجين والخلايا التركيزية
199	قابلية التوصيل الكهربائي لوسط التآكل
199	طبيعة الأيونات الموجبة والسالبة في وسط التآكل
200	درجة حرارة وسط التآكل
200	موانع التآكل
204	مانعات التآكل للطور البخارى
205	السيطرة على التآكل
206	ثانيا: الطلاء الواقى
208	كيفية إختيار الطلاء الواقى.....
209	1. الطلاء بالزيت
210	2. الطلاء بالأكير
210	3. الطلاء بالفينولات
210	4. الطلاء بالأسفلت
211	5. الطلاء بقر الفحم
211	6. طلاء البلمرة المشتركة
211	7. الطلاء بإستيرات الأبوكسى
212	8. الطلاء بالمطاط الكلورى
212	9. الطلاء الغنى بالخارصين
212	10. الطلاء بالبورثين
213	11. الطلاء بالفينيلات
213	12. الطلاء بالمواد المقاومة للحرارة
214	13. الطلاء المعدنى بالرش
215	الأسئلة

الباب التاسع: صناعة البويات

219	تحضير البويات.....
220	أولاً: المخضبات
220	1- المخضبات البيضاء
221	1- ثاني أكسيد التيتانيوم
221	2- أكسيد الزنك
221	3- الليثيوم
222	4- أكسيد الأنتيمون
222	5- أبيض الرصاص
222	6- سليكات الرصاص القاعدية
223	7- كبريتات الرصاص القاعدية
223	8- فوسفات الزنك
223	2- المخضبات الغير عضوية الملونة
223	1- ألوان الكروم
224	2- مخضبات الكاديوم
224	3- المخضبات السوداء
225	4- المخضبات الزرقاء
226	5- المخضبات الحمراء
226	6- مساحيق المعادن
227	ثانياً: المخضبات العضوية الملونة
228	ثالثاً: الموسعات
230	المواد الرابطة
230	أولاً: المواد الرابطة الغير متحولة
232	ثانياً: المواد الرابطة المتحولة

233 المذيبات
234 إضافة البويات
234	1- المجففات
235	2- مانع تكوين القشرة السطحية
236	3- موانع الترسيب
236	4- موانع الطفو
236	5- موانع الرغوة
236	6- مواد تساعد على الانتشار
237	7- مؤخرات الحريق
237	8- المواد الحافظة
238	9- المواد الماصة للأشعة فوق البنفسجية
238	10- منظم للزوجة
238	11- الملدنات
239 تصنيع البويات
239	1- الخلط
240	2- تنقية وتعبئة البويات
240 تطبيقات البويات
241 الأسئلة

الباب العاشر : الصبغات وصبغة الألياف

245	1- الأصباغ والشروط الواجب توافرها فيها
245 استخدام الأصباغ
246 تركيب الأصباغ
246	2- طبيعة الألوان

248	3- العلاقة بين التركيب الكيميائي واللون
248	1- نظرية ويت
252	2- نظرية الكينون
253	3- نظرية الرابط المزوج
254	4- نظرية فيزنجر - دلتى
255	5- النظرية الحديثة
255	صبغة الألياف السليلوزية
256	الصبغة
256	الأصباغ التي تستخدم لصبغة الألياف السليلوزية
257	الأصباغ التي تستخدم لصبغة الألياف الحيوانية
257	الأصباغ التي تستخدم لصبغة حرير الأسيات والألياف الصناعية
259	صبغة الألياف السليلوزية
259	تقسيم الصبغات المباشرة
260	أ- الألياف المباشرة العادية
260	الطريقة التكنولوجية للصبغة
261	1- تأثير إضافة كربونات الصوديوم ومواد التساوي
262	2- تأثير تركيز الصبغة
262	3- تأثير الأملاح الألكتروليتية
262	ب- ميكانيكية الصبغة
263	4- تأثير درجة الحرارة
265	5- تأثير زمن الصبغة
265	6- صفات الصبغة
266	الطرق العملية لإستخدام الأصباغ المباشرة
266	التركيب الكيميائي لأهم الصبغات المباشرة العادية

الصفحة

267 تحضير صبغات الأزو
269 تكنولوجيا عملية الصباغة
270 شروط خلط الألوان
271 ماكينات الصباغة
272 الأسئلة

الباب الحادي عشر : صناعة الأسمنت

275 أ- الأسمنت غير الهيدروليكي
275 ب- الأسمنت الهيدروليكي
276 الأسمنت البورتلاندي العادي
276 1- المواد المستخدمة في صناعة الأسمنت البورتلاندي
276 أولاً : المواد الرئيسية
276 أ- المواد الجيرية
276 ب- المواد الطينية
277 ثانياً : المواد المصححة
277 2- التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي
279 3- التركيب المعدني للأسمنت الخام
280 خواص المكونات الأساسية للأسمنت
280 أ- ثلاثي كالسيوم سيليكات
281 ب- ثنائي كالسيوم سيليكات
281 ج- ثلاثي كالسيوم ألومينات
281 د- رباعي كالسيوم ألومني فيرات
281 الخطوات الأساسية لصناعة الأسمنت البورتلاندي
282 1- عملية تقييم الخامات الواردة من المحاجر

282	2- تكسير المواد الخام
282	3- نقل الخامات
282	4- تخزين الخامات
282	5- تحديد نسب خلط المواد الخام
283	6- طحن المواد الخام بعد خلطها
284	7- عملية حرق الخامات
287	8- طحن الكلانكر
287	تفاعلات الأسمنت مع الماء
288	العوامل التي تؤثر في معدلات التفاعلات السابقة
288	الأنواع المختلفة من الأسمنت البورتلاندي
289	1- الأسمنت سريع الشك
289	2- الأسمنت المقاوم للكبريتات
290	3- الأسمنت الحديدي
291	4- أسمنت الكرنك
291	5- الأسمنت الأبيض
291	6- الأسمنت منخفض الحرارة
292	الأسئلة

الباب الثاني عشر : صناعة الورق

295	أولاً : عملية تحضير اللب
296	1- الطريقة الكيميائية
296	أ- طريقة كرافت
296	ب- طريقة الصودا
296	ج- طريقة الكبريتيت الحامضية

297	2- الطريقة الميكانيكية
298	3- الطريقة نصف الكيميائية
298	ثانياً : تحويل اللب الي ورق
298	1- عملية التبييض
299	2- تحضير أنواع اللب
299	3- عملية تفكيك اللب وتجانسه
299	4- عملية إعداد الورق
300	الاختبارات الخاصة للورق
300	1- تعيين سمك الورق
300	2- تعيين نسبة الرطوبة
300	3- اختبار قوة الشد والإستطالة
301	4- اختبار قوة الانفجار
301	5- تعيين درجة البياض
302	6- تعيين نسبة الألفا سيليلوز
302	7- تعيين نسبة الرماد المتبقي بعد الحرق
303	الأسئلة
307	الباب الثالث عشر : صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك
308	أولاً : الكبريت
309	الحصول علي الكبريت من المناجم
311	الأشكال التآصلية للكبريت
311	الكبريت الغروي
312	استخدامات الكبريت
312	مركبات الكبريت مع الهيدروجين

312	كبريتيت الهيدروجين
314	مركبات الكبريت مع الأكسجين
314	أول أكسيد الكبريت
315	ثاني أكسيد الكبريت
316	حامض الكبريتوز
317	الكبريتينات
318	كلوريد الثايونيل
318	تركيب حامض الكبريتوز
319	استخدامات ثاني أكسيد الكبريت
320	ثاني أكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك
320	ثالث أكسيد الكبريت
321	خواص ثالث أكسيد الكبريت
322	صناعة حمض الكبريتيك
322	1- طريقة التلامس
323	2- طريقة الغرف الرصاصية
324	وظيفة البرج
325	ميكانيكية التفاعل في الغرف الرصاصية
326	خواص حمض الكبريتيك
327	الخواص الكيميائية لحامض الكبريتيك
330	الكبريتات
332	أحماض فوق الكبريتيك
332	حامض البيروكبريتيك
333	حامض البيروكبريتيك
333	حامض الثايوكبريتيك

334	فوائد حامض الكبريتيك
336	الأسئلة

الباب الرابع عشر : معالجة المياه للمنازل والمصانع

339	أولاً : الماء للإستعمالات المنزلية
339	الخواص الطبيعية للماء
340	مواصفات المياه المستعملة للأغراض المنزلية
342	تعقيم مياه الشرب
344	كمية الكلور المطلوبة
345	بعض النواحي الصحية الأخرى في مياه الشرب
346	التحليل الكيميائي للمياه الطبيعية
348	طرق إيجاد عسرة الماء
348	1- طريقة رغوة الصابون
348	2- الترسيب بواسطة الكربونات القلوية
349	3- طريقة الكاشف
349	إزالة العسرة من مياه الشرب للإستعمال المنزلي
351	استخلاص مياه الشرب من ماء البحر
353	ثانياً : الماء للإستعمالات الصناعية
353	معالجة المياه للإستعمالات الهندسية
354	معالجة الماء المحتوي على بيكربونات
354	الترسيب بواسطة الجير المطفاً
356	استعمال مركبات الفوسفات
357	معالجة المياه مع ألومنيات الصوديوم
358	معالجة المياه المحتوية على العسرة الدائمة

360 المواد المسببة للتآكل في المياه الطبيعية
362 معالجة المياه بالمبادلات الأيونية
366 إزالة حامض الكربونيك
366 منع تكوين قشرة السيليكات
369 الأسئلة
373 المصطلحات العلمية
401 المراجع
405 المحتويات

تم بحمد الله وعونه

مطابع الدار الهندسية/القاهرة

تليفون/فاكس : (٢٠٢) ٥٤٠٢٥٩٨